

Theoretische Untersuchung von Monovakanzen in SiC-Polytypen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Andreas Zywietz,
geboren am 14. April 1966 in Gronau (Leine).

Gutachter:

1. Prof. Dr. F. Bechstedt

2. Prof. Dr. P. Deák

3. Prof. Dr. H. Overhof

Tag des Rigorosums: 11. Mai 2000

Tag der öffentlichen Verteidigung: 16. Mai 2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	6
1.1 Dichtefunktionaltheorie	6
1.1.1 Hohenberg-Kohn-Theorem	7
1.1.2 Kohn-Sham-Theorem	8
1.1.3 Lokale-Dichte- und Lokale-Spindichte-Approximation	10
1.1.4 Ebene Wellen	11
1.2 Pseudopotentiale	12
1.2.1 Das Pseudopotentialkonzept	13
1.2.2 Normerhaltende Pseudopotentiale	16
1.2.3 Berücksichtigen mehrerer Referenzenergien	18
1.2.4 Vanderbilt'sche nicht-normerhaltende Pseudopotentiale	20
1.2.5 Resultierende Funktionale und Kohn-Sham Gleichungen	22
1.2.6 Extrem weiche Pseudopotentiale	23
2 Methodisches	24
2.1 Superzellenmethode	24
2.1.1 Kubisches Siliziumkarbid	25
2.1.2 Hexagonales Siliziumkarbid	26
2.2 Brillouinzonen-Integration	27
2.3 Bildungsenergie einer Vakanz	29
2.4 Umladungsniveaus und das Hubbard- U	32
2.5 Defektmolekül- und Tight-Binding-Modell	33
3 Neutrale Vakanzen in Si, C und 3C-SiC	38
3.1 Numerische Details	39
3.2 Atomare Relaxationen und Verzerrungen	40
3.3 Einflußder Superzelle und der \mathbf{k} -Punkte	42
3.4 Ergebnisse	50
4 Geladene Vakanzen in 3C- und 4H-SiC	58
4.1 3C-SiC	59
4.1.1 Atomare Struktur	59
4.1.2 Energetisches Verhalten	61

4.1.3	Elektronische Struktur	63
4.1.4	Hochspinzustände	67
4.2	4H-SiC	68
4.2.1	Atomare Struktur	69
4.2.2	Hochspinzustände	71
4.2.3	Energetisches Verhalten	72
4.2.4	Elektronische Struktur	73
5	Angeregte Zustände und Vielteilcheneffekte	75
5.1	Angeregte Zustände und Übergangsenergien	75
5.2	Magnetischer Jahn-Teller-Effekt	80
	Zusammenfassung und Ausblick	91
	Literatur	97

Einleitung

Die vollständig quantenmechanische Beschreibung von kristallinen Festkörpern im allgemeinen und halbleitenden Kristallen im besonderen ist nach wie vor eine große Herausforderung für die Festkörperphysik. Inzwischen existiert eine Reihe von sogenannten *ab initio* oder *first principles* Theorien, mit deren Hilfe ohne Verwendung empirischer Daten die Eigenschaften von Festkörpern mit hoher Präzision bestimmt werden können. Eine der bewährtesten Theorien dieser Art ist die Dichtefunktionaltheorie, zumindestens wenn man sich für die Grundzustandseigenschaften eines Systems interessiert. Sie gilt als sehr genaue Methode, weil sie weitestgehend auf einem exakten Formalismus beruht, der es ihr ermöglicht, nur in äußerst geringem Umfang und erst sehr spät auf Approximationen zurückgreifen zu müssen. Sie ist die theoretische Grundlage der hier vorgestellten Arbeit über Vakanzen in SiC und anderen Gruppe-IV Halbleitern.

Sowohl im Hinblick auf technologische Anwendungen als auch für die Grundlagenforschung ist es von großem Interesse, die Eigenschaften realer Halbleitermaterialien zu untersuchen. Sie weisen, im Gegensatz zu den üblicherweise behandelten perfekten Materialien, Abweichungen von der idealen Gitterstruktur und der idealen atomaren Zusammensetzung auf. Allgemein bezeichnet man solcher Art Abweichungen von der idealen Komposition als Defekte. Sie existieren in einer Vielzahl unterschiedlicher Formen und Typen und können darüberhinaus miteinander wechselwirken und zu größeren Einheiten kombinieren. Die elementarsten unter ihnen sind die sogenannten Punktdefekte. Wie der Name schon andeutet, handelt es sich hierbei um räumlich lokalisierte Abweichungen von der idealen Gitterstruktur und Gitterzusammensetzung auf einer atomaren Längenskala. Sie stellen die kleinsten Einheiten dar, aus denen gegebenenfalls größere Defektkomplexe aufgebaut sein können.

Ein typischer und grundlegender punktförmiger Eigendefekt ist die isolierte Monovakanz. Sie entsteht, wenn ein einzelnes Atom des idealen Kristalls von seinem Gitterplatz entfernt wird und ist als intrinsischer Punktdefekt ein unvermeidliches Phänomen in realen Kristallen, da sie eine endliche Auftrittswahrscheinlichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt. Sie kann beim Herstellungsprozeß nur schwerlich verhindert werden, wie es bei extrinsischen Punktdefekten wie beispielsweise Fremdatomen möglich ist. Es ist daher sehr wichtig, über die physikalischen Eigenschaften von Vakanzen genauere Kenntnis zu bekommen und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften des zugrundeliegenden Halbleitermaterials abzuschätzen.

In dieser Arbeit steht das halbleitende Material Siliziumkarbid (SiC) im Mittelpunkt der Untersuchungen. Es besitzt aufgrund seiner vielen herausragenden Eigenschaften ein

breites technologisches Anwendungsspektrum. Besonders zu nennen sind die großen Energiebandlücken zwischen 2.39 und 3.33 eV, die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie die besondere Härte dieses Materials, welche es sehr resistent macht gegen Umwelteinflüsse und Änderungen der Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Es ist daher besonders gut geeignet als Basismaterial für mikroelektronische oder optoelektronische Bauelemente im Hochleistungs-, Hochtemperatur- und Hochfrequenzbereich.

Inzwischen liegen zwar einige theoretische Arbeiten über SiC vor, jedoch behandeln diese fast ausschließlich den Fall eines idealen Kristalls ohne Vakanz. Gerade die wichtigen elektronischen und optischen Eigenschaften des SiC werden aber durch Monovakanzen erheblich beeinflusst, denn sie sind der prototypische Vertreter einer "tiefen Störstelle". Sie verursacht elektronische Zustände, deren Energieniveaus teilweise tief innerhalb der Bandlücke liegen und dadurch die elektronischen und optischen Eigenschaften des SiC beeinflussen. Die genaue energetische Position dieser Niveaus variiert mit dem Ladungszustand der Vakanz, d.h. mit der Anzahl der Elektronen, welche am Ort der Vakanz lokalisiert sind und ist sehr stark von den verschiedenen elektronischen und atomaren Umordnungsprozessen abhängig, welche in der Umgebung einer Vakanz auftreten können. Besonders interessant und klärungsbedürftig ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob ein Jahn-Teller-Effekt auftritt, denn das Entfernen eines Atoms von seinem Gitterplatz führt in den meisten Fällen zu einer symmetriebedingten Entartung des elektronischen Grundzustandes. Durch eine symmetriereduzierende Jahn-Teller-Verzerrung, welche die Entartung aufhebt, könnte das System daher Energie gewinnen. Solche Verzerrungen gehen mit einer Umordnung der Elektronenstruktur einher, welche die Position und, durch die Aufspaltung der entarteten Energieniveaus, auch die Anzahl der Defektniveaus beeinflusst.

Eine besondere Konsequenz, welche im Zusammenhang mit einem Jahn-Teller-Effekt auftreten kann, ist das sogenannte Negative- U -Verhalten. Es ist die Folge eines sehr stark vom Ladungszustand der Vakanz abhängenden Jahn-Teller-Effektes und führt dazu, daß bestimmte Ladungszustände metastabil werden. Dieses Verhalten ist erstmals im Zusammenhang mit der Vakanz in reinem Silizium theoretisch vorhergesagt worden [1, 2] und konnte für sie wenig später auch experimentell bestätigt werden [3]. Da die C-Vakanz in SiC, V_C , welche von vier Si-Atomen umgeben ist, ähnlich ist zu der Si-Vakanz in reinem Silizium, liegt die Vermutung nahe, daß das Negative- U -Verhalten auch für die C-Vakanz in SiC auftritt. Überhaupt bleibt zu klären, inwieweit bekannte Eigenschaften der intensiv untersuchten Vakanz in Si auch der C-Vakanz in SiC zueigen sind.

Der andere mögliche Vakanztyp in SiC, die Si-Vakanz V_{Si} , ähnelt hingegen von der atomaren Umgebung her eher der Vakanz in Diamant und es drängt sich auch hier die Frage auf, welche Ähnlichkeiten oder Unterschiede zwischen beiden existieren. So gibt es experimentell und theoretisch unterstützte Vermutungen, wonach für die Vakanz in Diamant, wenn überhaupt, nur eine äußerst geringe statische Jahn-Teller-Verzerrung auftritt. Stattdessen scheinen für sie elektronische Vielteilcheneffekte eine große Rolle zu spielen.

Beispielsweise bewahrt die einfach negativ geladene Vakanz in Diamant offenbar die T_d -Symmetrie des Kristalls und verringert ihre Gesamtenergie nicht durch eine statische Jahn-Teller-Verzerrung, sondern durch die ausgeprägte Austausch-Wechselwirkung unter den lokalisierten Defektelektronen [4], ein Effekt, wie er auch bei Atomen und Molekülen gemäß der Hund'schen Regel beobachtet werden kann. Hingegen scheint die neutrale Vakanz in Diamant zwar einerseits auch die tetraedrische Symmetrie zu bewahren, nimmt andererseits aber nicht den Hochspinzustand $S = 1$ ein, sondern befindet sich offenbar in einem Zustand mit Gesamtpin $S = 0$ [5] – ein Verhalten ganz gegensätzlich zu dem der negativ geladenen Vakanz. Abgesehen von der Frage, ob sich auch die Si-Vakanz in SiC ähnlich verhält wie die Vakanz in Diamant, ist es in diesem Zusammenhang auch von grundlegendem Interesse, zu untersuchen, wie ein so unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit vom Ladungszustand einer Vakanz überhaupt zustande kommen kann.

Eine andere wichtige Größe für das Verständnis von Vakanzten ist deren Bildungsenthalpie bzw. Bildungsenergie. Aus ihr läßt sich die Konzentration von Vakanzten im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen, woraus sich wiederum der Umfang abschätzen läßt, in welchem sie die Eigenschaften des SiC beeinflussen. So können beispielsweise die durch Dotierung mit Akzeptoren oder Donatoren induzierten freien Ladungsträger in einem SiC-Kristall durch die lokalisierten Vakanzzustände eingefangen werden. Dabei findet eine Umladung der Vakanzten statt und ein Teil der Wirkung der Dotierungsatome wird kompensiert. Das Ausmaß der Kompensation wird von der Konzentration der entsprechenden Vakanzten abhängen. Ganz allgemein ist die Bildungsenergie für alle thermisch aktivierten Prozesse, in denen Vakanzten eine Rolle spielen, von Bedeutung. Beispiele hierfür sind manche der vielfältigen Diffusions- und Migrationsmechanismen von Atomen in den betrachteten Systemen.

Die experimentelle Untersuchung von Defekten stößt auf das Problem, daß die Signale, welche gemessen werden, meistens nicht eindeutig mit einem Defekt identifiziert werden können. Hierbei kann die Theorie eine wichtige Hilfe leisten, indem sie Aussagen darüber macht, wie das jeweilige Signal eines spezifischen Defektes aussehen sollte. Bezogen auf die Vakanz gibt es dabei neben den bereits beschriebenen elektronischen und strukturellen Eigenschaften eine weitere gut meßbare Größe, die dem Experiment zugänglich ist und so als "Fingerabdruck" des Defektes dienen kann. Es handelt sich hierbei um die vakanzinternen elektronischen Übergänge aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der Vakanz. Diese Übergangsenergien können durch Photolumineszenzmessungen experimentell bestimmt werden und bieten eine gute Möglichkeit zum Vergleich zwischen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Fakten.

Abgesehen von der Bedeutung des SiC für technologische Anwendungen ist dieses Material auch vom Standpunkt der Grundlagenphysik her sehr reizvoll. Es ist eine der wenigen Substanzen, an der das Phänomen des Polytypismus studiert werden kann. Kein anderes Material existiert in einer solchen Vielzahl unterschiedlicher Polytypen. Bis heute sind über 200 verschiedene Modifikationen bekannt [6], welche sich durch die unterschiedliche

Stapelfolge der Si-C-Doppelschichten unterscheiden. Die aktuelle Forschung an diesem Material konzentriert sich bisher im wesentlichen auf den kubischen Polytyp 3C-SiC sowie auf die hexagonalen Polytypen 4H- und 6H-SiC. In der vorliegenden Arbeit haben wir daher neben dem kubischen 3C-SiC auch 4H-SiC als einen hexagonalen Vertreter des SiC untersucht. Dieser Polytyp ist unter denjenigen hexagonalen Strukturen, welche sowohl aus kubischen als auch aus hexagonalen Doppelschichten aufgebaut sind, diejenige mit der kleinsten primitiven Elementarzelle. Darum eignet sich 4H-SiC am ehesten, um den Einfluß des Polytypismus und auch den Einfluß der unterschiedlichen Gitterplätze auf die Eigenschaften von Monovakanzen in SiC zu studieren. Außerdem besitzt 4H-SiC mit 3.27 eV eine wesentlich größere Energiebandlücke als 3C-SiC mit 2.39 eV, weswegen die Bedingungen für das Auftreten lokalisierter Elektronenzustände innerhalb des Energiegaps für beide Polytypen sehr verschieden sind. Das könnte beispielsweise die Konsequenz haben, daß in 4H-SiC Vakanzen in Ladungszuständen vorkommen, welche in 3C-SiC vielleicht nicht existieren, weil die korrespondierenden Energieniveaus bereits innerhalb des Leitungsbandes liegen.

Alle bisher skizzierten Fragestellungen zu Monovakanzen in SiC sind zu Beginn der hier vorgestellten Arbeit kaum oder gar nicht mit Hilfe von *first principles* Methoden theoretisch untersucht worden. Die wenigen vorhandenen Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigten sich ausschließlich mit dem kubischen Polytyp 3C-SiC. Eine der ersten [7] beruht auf dem Defektmolekülmodell von Coulston und Kearsley [8]. Die Autoren behandeln den Grundzustand der Vakanzen, berücksichtigen dabei allerdings keine atomaren Relaxationen oder Verzerrungen und verwenden ein sehr vereinfachtes semiempirisches Modell für die Wechselwirkungen der lokalisierten Defektelektronen mit den umgebenden Kristallelektronen. Viel später wurde mit einer semiempirischen Tight-Binding-Methode die elektronische Struktur der Vakanzen untersucht [9], aber auch diese Arbeit macht keinerlei Aussagen über Relaxationen und Symmetriereduzierungen und behandelt ausschließlich die neutralen Vakanzen. Außerdem erhält sie energetische Lagen der innerhalb der Energiebandlücke liegenden Defektniveaus, welche die C-Vakanz in SiC als Akzeptor ausweisen und die Si-Vakanz als Donator, was im Widerspruch zu allen späteren Arbeiten steht. Von Wang, Bernholc und Davis [10] wurde erstmals ein *ab initio* Verfahren auf Monovakanzen in kubischem SiC angewendet. So konnten Formationsenergien berechnet und damit auch Aussagen über Defektkonzentrationen gemacht werden. Allerdings wurden hier Superszellen mit nur 32 Atomen verwendet und nur symmetrieeerhaltende Relaxationen der vier nächsten Nachbaratome wurden berücksichtigt. Zwei spätere Arbeiten auf Grundlage der Greenfunktionen-Theorie verwendeten eine Tight-Binding- [11] oder eine LMTO- [12] Methode zur Bestimmung der Vakanzniveaus innerhalb der Energiebandlücke. Beide Methoden führen zu ähnlichen Resultaten, berücksichtigen aber ebenfalls keinerlei Relaxationseffekte und beschränken sich auf die neutralen Ladungszustände der Vakanzen.

Aufgrund der skizzierten Situation schien es uns daher gerechtfertigt zu sein, mit einer auf *first principles* Methoden basierenden Untersuchung der Monovakanzen in 3C- und

4H-SiC einen Beitrag zum Verständnis der Physik auf diesem Gebiet zu leisten.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im ersten Kapitel wird die theoretische Basis beschrieben, auf deren Grundlage wir unsere Ergebnisse erhalten haben. Dabei wird nach einer kurzen Skizzierung der Dichtefunktionaltheorie insbesondere auf das Konzept Nicht-Normerhaltender Pseudopotentiale eingegangen, dessen Verwendung es uns überhaupt erst ermöglicht hat, Superzellen von ausreichender Größe zu behandeln. Anschließend werden im zweiten Kapitel die methodischen Details vorgestellt, welche zur Modellierung der Vakanz und zur Auswertung der Ergebnisse verwendet wurden. Dazu gehören die Superzellenmethode, das Defektmolekülmodell, etc. Das dritte Kapitel stellt die ersten Ergebnisse über neutrale Vakanzen in 3C-SiC vor und im Vergleich dazu auch Ergebnisse über die korrespondierenden Vakanzen in Silizium und Diamant. Das vierte Kapitel befaßt sich mit den verschiedenen Ladungszuständen der Vakanzen in kubischem 3C-SiC und in hexagonalem 4H-SiC. Im letzten Kapitel (fünf) behandeln wir schließlich angeregte Zustände einiger ausgewählter Vakanzen in 3C- und 4H-SiC und befassen uns nochmals genauer mit der Frage nach dem Grundzustand der neutralen Si-Vakanz in SiC sowie der neutralen Vakanz in Diamant.

Kapitel 1

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die die Berechnung der physikalischen Eigenschaften von Vakanz in den Gruppe-IV Halbleitern Si, C und SiC ermöglicht haben. Es handelt sich hierbei um die (Spin-)Dichtefunktionaltheorie und um das Konzept der nicht-normerhaltenden Pseudopotentiale.

Als Grundzustandstheorie gestattet es die Dichtefunktionaltheorie neben den atomaren Koordinaten und der Elektronendichte auch die Magnetisierungsdichte eines elektronischen Systems zu bestimmen. Und nicht-normerhaltende Pseudopotentiale sind sehr gut geeignet, um auch Wellenfunktionen für Atome der ersten Reihe des Periodensystems mit einer relativ geringen Anzahl ebener Wellen darzustellen. Auf diese Weise wird es uns schließlich gelingen, auch für Materialien wie SiC oder C große Superzellen numerisch zu behandeln.

1.1 Dichtefunktionaltheorie

Will man Erkenntnisse über Festkörper gewinnen, ohne dabei auf experimentelle Ergebnisse Bezug nehmen zu müssen, so benötigt man dazu eine Theorie, welche allein aus physikalischen Gesetzmäßigkeiten (*first principles*) heraus quantitative Aussagen treffen kann. Aufgrund der immens hohen Zahl von Teilchen, aus denen ein Festkörper besteht, schien eine solche Theorie lange Zeit unmöglich zu sein, bis die Grundlagen für die sogenannte Dichtefunktionaltheorie (DFT) von Hohenberg und Kohn [13] gelegt worden sind. Sie zeigten, daß es prinzipiell möglich ist, zumindestens die Grundzustandseigenschaften eines Vielelektronensystems in einem äußeren Potential $V(\mathbf{r})$ allein mit Hilfe der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ vollständig zu bestimmen. Damit war es ihnen gelungen zu beweisen, daß ein Vielteilchensystem, zu dessen Beschreibung bis dahin eine Wellenfunktion notwendig war, die von sovielen Koordinaten abhängt wie das System Elektronen besitzt, prinzipiell beschreibbar ist durch eine Funktion, die nur von einem einzigen Koordinatensatz (Ortskoordinate \mathbf{r} und eventuell Spin s) abhängt.

1.1.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Der Hamiltonoperator H eines Systems N wechselwirkender Elektronen in einem äußeren Potential $V(\mathbf{r})$ kann geschrieben werden als

$$H = T + W + V, \quad (1.1)$$

mit dem Operator der kinetischen Energie T , dem die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibenden Operator W und dem äußeren Potential V . Das Hohenberg-Kohn- (HK) Theorem in seiner ursprünglichen Formulierung beinhaltet folgende drei Aussagen über den Grundzustand eines solchen Vielelektronensystems unter der Voraussetzung, daß der Grundzustand nicht entartet ist.

1. Es gibt eine ein-eindeutige Abbildung zwischen der Grundzustands-Elektronendichte des Systems $n_0(\mathbf{r})$ und dem äußeren Potential $V(\mathbf{r})$.
2. Man erhält die Grundzustandsenergie E_0 des Systems durch Minimierung eines vom äußeren Potential abhängenden Dichtefunktional $E_v[n_0]$, also

$$E_0 = E_v[n_0] = \min_{n \in N_\Psi} E_v[n]. \quad (1.2)$$

Dabei ist das Minimum zu suchen über alle Dichten $n(\mathbf{r})$, die aus einer Grundzustandswellenfunktion Ψ des N -Elektronensystems ableitbar sind. Die Menge dieser Dichten ist hier als N_Ψ bezeichnet ($n \in N_\Psi$).

3. Das Dichtefunktional hat die Form:

$$\begin{aligned} E_v[n] &= \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | T + W | \Psi[n] \rangle + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= F_{HK}[n] + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

mit dem HK-Funktional $F_{HK}[n]$, welches nicht vom Potential abhängt und daher universell ist, d.h. seine funktionale Abhängigkeit von der Dichte n ist dieselbe für Atome, Moleküle, Festkörper etc.

Der Beweis dieser Aussagen wird hier nur skizziert, da er inzwischen in vielen Veröffentlichungen nachlesbar ist [13, 14]. Er umfaßt drei Schritte:

- i. Zuerst wird gezeigt, daß zwei unterschiedliche Potentiale V_1 und V_2 , d.h. Potentiale, die sich um mehr als eine Konstante voneinander unterscheiden ($V_2 \neq V_1 + \text{const}$), zwangsläufig auch auf zwei unterschiedliche Grundzustandswellenfunktionen $\Psi_1 \neq \Psi_2$ führen. Bei vorgegebener Grundzustandsfunktion Ψ ist das Potential also eindeutig bestimmt und ist infolgedessen ein Funktional von Ψ , $V = V[\Psi]$.

- ii. Anschließend wird in ähnlicher Weise wie in (i) aus der Annahme $\Psi_1 \neq \Psi_2$ auf $n_{0,1} \neq n_{0,2}$ geschlossen. Darum kann die Grundzustandswellenfunktion Ψ prinzipiell als ein Funktional der Grundzustandsdichte $\Psi = \Psi[n]$ angesehen werden.
- iii. Der variationelle Charakter des Energiefunktional (1.2, 1.3) folgt schließlich aus dem Rayleigh-Ritz-Prinzip.

Aus den Schritten (i) und (ii) des Beweises folgt die erste Aussage des HK-Theorems, denn durch Einsetzen ergibt sich unmittelbar $V = V[\Psi[n]]$. Dies ist sozusagen die Umkehrung des “üblichen” Weges, wo man aus $V(\mathbf{r})$ mittels der Schrödingergleichung $\Psi(\mathbf{r})$ bestimmt und daraus schließlich $n(\mathbf{r})$ erhält. Ebenso direkt folgen die Aussagen 2 und 3 aus der Definition der Energie, $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$, und den obigen Punkten (ii) und (iii).

Wie erwähnt gilt die ursprüngliche Form des HK-Theorems nur für nichtentartete Grundzustände. Insofern ist es ohne weiteres auf perfekte Halbleiter anwendbar, da deren Grundzustand nicht entartet ist. Jedoch gilt das im allgemeinen nicht für gestörte Halbleiter, wie sie in dieser Arbeit diskutiert werden. Daher ist es wichtig zu erwähnen, daß das Theorem auch auf entartete Grundzustände verallgemeinert werden konnte [15].

Für die praktische Arbeit ist es ausgesprochen wünschenswert, das dem HK-Theorem (1.2) innewohnende Variationsprinzip in die Form

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left\{ E_v[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (1.4)$$

zu überführen, worin die Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung mittels eines Lagrange-Parameters μ berücksichtigt ist, dessen physikalische Bedeutung später noch erkennbar wird. Die Formulierung (1.4) ist numerisch einfacher handhabbar, folgt jedoch nicht unmittelbar aus dem HK-Theorem (1.2), sondern stellt diesem gegenüber eine Verallgemeinerung dar. Das Problem besteht im zugrundeliegenden Funktionenraum, über den das Funktional variiert werden darf. Während in der Formulierung (1.4) über alle “vernünftigen” nicht-negativen Funktionen variiert wird, ist per Definition die Minimierung des HK-Funktional in (1.2) im Raum der Grundzustandselektronendichten $n(\mathbf{r}) \in N_\Psi$ vorzunehmen, d.h. im Raum derjenigen Dichten, die aus einer Grundzustandswellenfunktion Ψ ableitbar sind. Wie in einer Reihe von Arbeiten gezeigt wurde, ist es jedoch möglich, den Definitionsbereich des Dichtefunktional so zu erweitern, daß die Formulierung (1.4) gültig wird (siehe dazu [14]).

Das HK-Theorem gibt zwar wichtige Antworten auf einige grundsätzliche Fragen, macht aber auf der anderen Seite keinerlei Aussagen über die explizite Gestalt des universellen Funktional $F_{HK}[n]$. Es ist daher notwendig, genäherte Ausdrücke für $F_{HK}[n]$ zu finden, um auf der Grundlage des HK-Theorems praktisch arbeiten zu können.

1.1.2 Kohn-Sham-Theorem

Einen wichtigen Schritt auf dem Weg zu einer anwendbaren DFT stellt das Kohn-Sham-(KS) Theorem dar. Es besagt, daß ein Vielteilchensystem wechselwirkender Elektronen,

wie es im Rahmen des HK-Theorems behandelt wird, abbildbar ist auf ein äquivalentes System nicht-wechselwirkender Elektronen, welches entsprechend dem HK-Theorem zu dem Energiefunktional

$$E_s[n] = T_s[n] + \int V_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.5)$$

führt [16]. $T_s[n]$ bezeichnet hierbei das universelle Funktional der kinetischen Energie nicht-wechselwirkender Elektronen, auf das sich das HK-Funktional $F_{HK}[n]$ für $W = 0$ reduziert (siehe Gl. (1.3)).

Die wesentliche Aussage des KS-Theorems besagt nun, daß für jedes wechselwirkende Elektronensystem ein lokales Einteilchenpotential $V_s(\mathbf{r})$ existiert, so daß die exakte Grundzustandsdichte des wechselwirkenden Systems identisch ist mit der Dichte dieses nicht-wechselwirkenden Systems, also

$$n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Die Dichte $n(\mathbf{r})$ kann daher via Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichungen

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

durch

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

gewonnen werden. Die Gleichungen (1.7) werden als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet. Das Einteilchenpotential $V_s(\mathbf{r})$ ist hierbei gegeben durch [16, 17]

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H([n], \mathbf{r}) + V_{xc}([n], \mathbf{r}) \quad (1.9)$$

mit dem Hartree-Potential $V_H([n], \mathbf{r}) = \int w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$, wobei $w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ gilt, und dem Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{xc}([n], \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc}([n], \mathbf{r}), \quad (1.10)$$

welches definiert ist als Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie

$$E_{xc}([n], \mathbf{r}) = F_{HK}[n] - \left(T_s[n] + \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right), \quad (1.11)$$

mit der klassischen Hartree-Energie $E_H = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$.

Zwar erhält man mit Hilfe des KS-Formalismus keine komplette Darstellung des Funktionals $F_{HK}[n]$, jedoch ist es gelungen, eine akkurate Repräsentation des kinetischen Anteils dieses Funktionals zu erhalten, denn es gilt

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Damit ist bereits viel gewonnen, denn die kinetische Energie macht einen großen Anteil der Gesamtenergie aus [18].

Die verbleibende Unkenntnis über $F_{HK}[n]$ ist nun in dem Austausch-Korrelations-Funktional (1.11) enthalten. Neben der Energie, die auf die Vielteilcheneffekte Austausch und Korrelation zurückführbar ist, beinhaltet es auch den Anteil der kinetischen Energie, welcher durch die Form (1.12) nicht berücksichtigt wird.

1.1.3 Lokale-Dichte- und Lokale-Spindichte-Approximation

Das Austausch-Korrelations-Energiefunktional $E_{xc}[n]$ ist definiert als Differenz zwischen dem exakten, aber leider unbekannten HK-Funktional $F_{HK}[n]$ und einigen numerisch genau bestimmbarbeit Beiträgen (siehe (1.11)). Diese Größe ist weder weiter reduzierbar, noch explizit angebbbar (jedenfalls bis heute) und muß daher approximiert werden. Am verbreitetsten sind die Lokale-Dichte-Approximation (LDA), und, für spinpolarisierte Systeme, die Lokale-Spindichte-Approximation (LSDA). In letzterem Falle wird die Dichte nicht durch eine einzelne Funktion $n(\mathbf{r})$ beschrieben, sondern durch zwei Funktionen $n_+(\mathbf{r})$ und $n_-(\mathbf{r})$, je eine pro Spinorientierung der Elektronen (+ spin auf, – spin ab), wobei $n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r})$ gilt¹. Die Idee ist nun, daß in einem beliebigen Vielteilchensystem die Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung eines Elektrons mit den umgebenden Elektronen so angenähert werden kann, als würde es sich in einem homogenen Elektronengas befinden, welches eine Elektronendichte n_{hom} besitzt, die identisch ist mit der Dichte des Vielteilchensystems am Ort des Elektrons, also $n^{hom} = n(\mathbf{r})$. Für spinpolarisierte Systeme erhält man entsprechend zwei homogene Dichten n_+^{hom} und n_-^{hom} . Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n_+, n_-]$ kann dann dargestellt werden als

$$E_{xc}[n_+, n_-] = \int e_{xc}^{hom}(n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.13)$$

mit $e_{xc}^{hom}(n_+, n_-)$ als der Austausch-Korrelations-Energiedichte eines spinpolarisierten homogenen Elektronengases der Dichten n_+ und n_- .

Aus (1.13) erhält man durch die Definition

$$V_{xc}^\alpha([n_+, n_-], \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n_\alpha(\mathbf{r})} E_{xc}[n_+, n_-], \quad (1.14)$$

$\alpha = +, -$, ein spinabhängiges Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc}^\alpha([n_+, n_-], \mathbf{r})$ [19].

$e_{xc}^{hom}(n_+, n_-)$ ist allerdings auch nur numerisch bestimmbar und muß daher in einer geeigneten parametrisierten Form verwendet werden. In dieser Arbeit wurden die Resultate einer Monte-Carlo-Simulation von Ceperley und Alder [20] in der Parametrisierung von Perdew und Zunger [21] verwendet. Die Parametrisierung beinhaltet eine Interpolation

¹Im Prinzip ist (gemäß HK-Theorem) auch für spinpolarisierte Elektronensysteme das Austausch-Korrelations-Funktional nur von der Gesamtdichte $n(\mathbf{r})$ abhängig. Jedoch ist es einfacher, dieses Funktional zu approximieren, indem man von zwei Dichten n_+ und n_- ausgeht [18].

zwischen dem nicht polarisierten (paramagnetischen) und dem vollständig polarisierten (ferromagnetischen) Grenzfall. Die Interpolationsfunktion ist dabei so gewählt worden, daß sie den exakten Verlauf der Austauschenergie pro Teilchen reproduziert (Standardinterpolation) [22].

1.1.4 Ebene Wellen

Um die Kohn-Sham-Gleichungen (1.7) numerisch lösen zu können, ist es erforderlich, eine Darstellung für die Einteilchen-Zustände $\psi_i(\mathbf{r})$ anzugeben, d.h. die ψ_i müssen nach den Funktionen eines vollständigen Basissatzes entwickelt werden. Prinzipiell kommt hierfür zwar jeder beliebige vollständige Basissatz in Frage, jedoch will man natürlich den numerischen Aufwand möglichst gering halten und bei der Entwicklung der Zustände mit einer kleinen Zahl von Basisfunktionen auskommen. Außerdem ist es wünschenswert, möglichst einfache analytische Ausdrücke für die im Programmverlauf zu integrierenden Größen zu erhalten. Besonders die zweite Anforderung legt es nahe, ebene Wellen als Basissatz zu verwenden, denn sie führen zu relativ leicht implementierbaren Ausdrücken für die Energie oder die wirkenden Kräfte. So reduzieren sich beispielsweise alle Überlappungsintegrale von ebenen Wellen zu Kronecker-Symbolen. Darüberhinaus sind ebene Wellen sehr gut geeignet zur Darstellung der Wellenfunktionen von Valenzelektronen in den Gebieten zwischen den Atomen, wo das Potential flach ist und die Wellenfunktionen daher einen glatten Verlauf haben.

Letzteres gilt allerdings nicht für die Wellenfunktionen von Rumpfelektronen, die fest an den Atomkern gebunden sind und darum lokalisierte Zustände bilden, und auch nicht für die Wellenfunktionen von Valenzelektronen in der Umgebung eines Atomkerns, wo das stark negative Kernpotential diesen Elektronen eine hohe kinetische Energie vermittelt, was wiederum eine dort stark variierende Wellenfunktion zur Folge hat. Zur Darstellung solcher Zustände ist eine große Anzahl ebener Wellen nötig, wodurch der numerische Aufwand entsprechend steigt.

Alternativ wäre es im Falle der Rumpfelektronen mit ihrer starken Lokalisierung nahelegend, ebenfalls lokalisierte Orbitale als Basisfunktionen zu verwenden, wie es z.B. mit der LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Methode praktiziert wird. Jedoch werden in einem solchen Basissatz wiederum die Zustände der Valenzelektronen unzureichend beschrieben, und der Aufwand bei der numerischen Auswertung von Integralen ist vergleichsweise hoch.

Einige Methoden² berücksichtigen das Auftreten zweier Regionen im Festkörper, in denen sich das Potential der Kerne unterschiedlich verhält, indem sie einen gemischten Basissatz aus ebenen oder sphärischen Wellen und lokalisierten Orbitalen verwenden. Die lokalisierten Orbitale beschreiben dabei die Wellenfunktionen in einem geeignet gewählten, meist kugelförmigen Bereich um die Kerne herum, wo das Potential singulär, annähernd radial-symmetrisch und dem Potential eines entsprechenden freien Atoms ähnlich ist. Im Bereich

außerhalb dieser kernnahen Regionen ist das Potential hingegen relativ schwach und zeigt einen glatten Verlauf. Hier werden z.B. ebenen Wellen als Basisfunktionen genutzt.

Eine andere, sehr einfallsreiche Art und Weise, mit der hier beschriebenen Problematik umzugehen, stellt die Pseudopotentialmethode dar. Sie eröffnet die Möglichkeit, allein mit Hilfe ebener Wellen zu einer akkuraten Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in einem Festkörper zu gelangen. Zwei Grundideen liegen diesem Verfahren zugrunde:

- Die stark an die Atomkerne gebundenen Rumpfelektronen spielen für die Bildung der Bindungen zwischen den Atomen des Festkörpers so gut wie keine Rolle. Auch bezüglich des elektronischen und chemischen Verhaltens des Festkörpers sind sie meistens von untergeordnetem Interesse.
- Es ist sinnvoll, bei der Berechnung der Eigenschaften des Festkörpers die Valenzelektronen als freie Elektronen zu behandeln, die durch die Atomrümpfe (Atomkerne + Rumpfelektronen) gestreut werden. Darum ist für sie nicht so sehr der genaue Verlauf des Einelektronen-Potentials der Atomrümpfe in Kernnähe von Bedeutung, sondern vielmehr dessen Streueigenschaften.

Man kann daher die Rumpfelektronen mit den Atomkernen zu Ionen zusammenfassen und deren Wechselwirkung mit den Valenzelektronen durch ein Pseudopotential beschreiben, das über einen weiten Energiebereich nahezu dieselben Streueigenschaften wie das Allelektronen Potential besitzt. Im Gegensatz zu diesem weist es allerdings am Kernort keine Singularität auf, sondern hat dort einen glatten Verlauf. Entsprechend sind die resultierenden Pseudowellenfunktionen dort ebenfalls glatt und damit einer Entwicklung nach (wenigen) ebenen Wellen zugänglich.

1.2 Pseudopotentiale

Zwei weit verbreitete Methoden zur numerischen Untersuchung von Punktdefekten in Festkörpern sind die Cluster- und die dieser Arbeit zugrundeliegende Superzellenmethode (siehe Abschnitt 2.1). In beiden Fällen ist die Größe des Clusters bzw. die Größe der Superzelle der limitierende Faktor, der die Güte der Rechnungen sehr stark beeinflusst. Dies gilt insbesondere für Vakanzen, denn neben der bekannten Langreichweitigkeit der elektronischen Coulomb-Wechselwirkung treten in diesem Fall auch extrem langreichweitige elastische Wechselwirkungen auf. Dadurch ist es unumgänglich, sehr große Zellen zu verwenden, zumindestens sofern Interesse am Relaxationsverhalten der Atome in der Umgebung einer Vakanze besteht, oder man das Auftreten von Jahn-Teller Verzerrungen untersuchen möchte. Eine der effektivsten Varianten, numerische Kapazität zu sparen und

²Beispiele sind die LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitals) und LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) Methoden.

sie statt dessen für die Vergrößerung der Superzellen zu nutzen, besteht in der Verwendung von Pseudopotentialen und einer Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen. Zum einen reduzieren die Pseudopotentiale die zur Darstellung der Wellenfunktionen notwendige Anzahl von Basisfunktionen, zum anderen ermöglichen sie es, die explizite Berücksichtigung der Rumpfelektronen zu vermeiden. Allerdings enthält das in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Material SiC mit C ein Element der ersten Reihe des Periodensystems. Für diese Atome besteht der Rumpf nur aus den stark lokalisierten $1s$ -Elektronen, und die Verwendung der “üblichen” normerhaltenden Pseudopotentiale führt in ihrem Fall zu keiner weitreichenden Reduzierung der Zahl ebener Wellen. Allerdings gibt es eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem man zu nicht-normerhaltenden Pseudopotentialen übergeht.

1.2.1 Das Pseudopotentialkonzept

Um bei der Beschreibung des elektronischen Systems mit möglichst wenigen ebenen Wellen auszukommen, müssen die Pseudowellenfunktionen der Elektronen so glatt wie irgend möglich sein, sollten also keine starken Variationen und keine Oszillationen (Nullstellen) aufweisen. Hieraus folgt wiederum, daß das in der Nähe der Atomkerne stark attraktive und den Elektronen dort eine hohe kinetische Energie ($\hat{=}$ starke Oszillationen) vermittelnde Coulombpotential durch ein weiches, am Kernort reguläres Pseudopotential ersetzt werden muß, jedoch ohne dabei die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen wesentlich zu verändern. Solch ein Pseudopotential (PP) kann konstruiert werden, indem man die Wirkung des nackten Coulombpotentials der Atomkerne und die Wirkung der stark gebundenen Rumpfelektronen zu einem abgeschirmten Potential zusammenfaßt (*Frozen-Core-Approximation*).

Einer der ersten Versuche dieser Art war Herrings *Orthogonalized Plane Wave* (OPW) Methode [23], die später von Phillips und Kleinman [24] weiterentwickelt wurde. Ihre Idee war, die Wellenfunktionen der Valenzelektronen von vornherein orthogonal zu den (als bekannt vorausgesetzten) Wellenfunktionen der Rumpfelektronen zu wählen. Dazu machten sie den Ansatz

$$|\Psi_i\rangle = P |\Phi_i\rangle = \left(1 - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c|\right) |\Phi_i\rangle, \quad (1.15)$$

mit der Pseudowellenfunktion Φ_i und dem Operator P , der ein Projektor auf den Raum der Valenzwellenfunktionen ist. Der Index c bezeichnet eine Rumpf-(Core-)Funktion und i eine Valenzfunktion (c und i sind Sammelindizes, die stellvertretend für einen Satz von Quantenzahlen stehen, z.B. ϵ, l, m im Falle eines einzelnen Atoms, oder n, \mathbf{k} für Festkörper). Offensichtlich gilt mit diesem Ansatz immer $\langle \Psi_c | \Psi_i \rangle = 0$. Die Pseudowellenfunktion Φ_i entspricht im Bereich zwischen den Atomen der tatsächlichen Wellenfunktion Ψ_i . In Kernnähe jedoch, wo die Rumpfelektronen lokalisiert sind, kann sie von dieser durch beliebige Linearkombinationen der Rumpffunktionen $\sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle$ abweichen. Die Hoffnung

ist, auf diese Weise zu einer “geglätteten” Pseudowellenfunktion $\Phi_i(\mathbf{r})$ zu gelangen, die, im Gegensatz zu $\Psi_i(\mathbf{r})$, auch im Rumpfbereich glatt und knotenfrei ist³.

Es würde natürlich gegenüber dem ursprünglichen Problem keinerlei Vorteil bedeuten, wenn man die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen im Festkörper, $\Psi_c(\mathbf{r})$, erst berechnen müßte, bevor man den Ansatz (1.15) realisieren kann. An dieser Stelle kommt die *Frozen Core* Näherung ins Spiel. Da die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen als unabhängig von der chemischen Umgebung des Atoms betrachtet werden können, sind sie nahezu identisch mit den Rumpffunktionen des isolierten, freien Atoms. Das freie Atom ist somit ein Referenzsystem, mit dessen Hilfe ein geeignetes Pseudopotential für die Anwendung in Festkörperrechnungen konstruiert werden kann. Dazu führt man zunächst (z.B. in DFT-LDA) für das Referenzsystem eine All-Elektronen (AE)-Rechnung durch, d.h. unter Berücksichtigung aller Elektronen, auch der Rumpfelektronen. Daraus erhält man das selbstkonsistente All-Elektronenpotential $V^{AE}(r)$ sowie die All-Elektronen-Wellenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r})$. Anschließend setzt man den Ansatz (1.15) in die Referenzgleichung $\{T + V^{AE}(\mathbf{r})\} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$ ein und bekommt

$$\left\{ T + V^{AE} + \sum_c (\epsilon_i - \epsilon_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \right\} |\Phi_i\rangle = \epsilon_i |\Phi_i\rangle. \quad (1.16)$$

Die Pseudofunktion Φ_i erfüllt also eine neue Schrödingergleichung, deren Hamiltonoperator in Ortsdarstellung

$$H = T + V^{AE}(\mathbf{r}) + V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.17)$$

ist. In ihm tritt der neue nichtlokale (nloc) Potentialterm

$$V_{nloc} = \sum_c (\epsilon_i - \epsilon_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (1.18)$$

auf, der die im Ansatz (1.15) explizit angegebene Eigenschaft der Orthogonalität zu den Rumpffunktionen realisiert. Dieser Term wirkt repulsiv auf die Valenzelektronen ($\epsilon_i > \epsilon_c$) und kompensiert somit teilweise das stark attraktive Coulombpotential des Kerns $V(r)$. Beide Potentiale kombiniert ergeben ein in Kernnähe geglättetes ionisches (Atomkern + Rumpfelektronen) Phillips-Kleinman-Pseudopotential (PK-PP) $V^{ps} = V^{AE} + V_{nloc}$, welches für Berechnungen in anderen chemischen Umgebungen des Atoms (Molekül, Kristall, etc.) genutzt werden kann⁴.

Diese Art Pseudopotential weist eine Reihe von Besonderheiten auf:

- Die Pseudofunktion Φ_i ist nicht eindeutig festgelegt. Erfüllt ein Φ_i die Gleichung (1.16), so ist auch $\Phi'_i = \Phi_i + \sum_c \alpha_c \Psi_c$, mit beliebigen Koeffizienten α_c , eine Lösung.

³Die Pseudofunktion Φ_i ist nicht eindeutig. Entsprechend existiert i.a. auch nicht der inverse Operator P^{-1} .

⁴Wobei allerdings erst noch der Effekt der Valenzladungsdichte aus dem Pseudopotential wieder herausgerechnet werden muß. Ein Prozeß, der als “unscreening” bezeichnet wird (siehe Abschn. 1.2.5).

- $V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist ein nichtlokaler (*nloc*) Operator. Die Nichtlokalität ist eine allgemeine Eigenschaft von atomaren Pseudopotentialen, und der damit verbundene höhere Rechenaufwand kann daher nicht umgangen werden. Ein anderes Problem ist, daß die DFT im Grunde nicht gültig ist für nichtlokale externe Potentiale. Im Prinzip ist man daher gezwungen, von der Dichtefunktionaltheorie zu einer Dichtematrixtheorie überzugehen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß auch nichtlokale Potentiale im Rahmen der DFT behandelt werden können [25, 26].
- Das PP (1.18) ist nicht hermitisch (aufgrund der Abhängigkeit vom Eigenwert ϵ_i der gesuchten Funktion Φ_i). Entsprechend sind die Eigenfunktionen Φ_i nicht orthogonal zueinander. Außerdem ist es nicht normerhaltend, denn, ausgehend von den normierten Ψ_i erhält man aus (1.15)

$$\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1 + \sum_c |\langle \Psi_c | \Phi_i \rangle|^2, \quad (1.19)$$

also einen Wert größer 1. Dieses “orthogonalization hole” macht die Einführung einer Ausgleichsladung (depletion charge) notwendig. Zu einer anderen, äquivalenten Formulierung desselben Sachverhaltes gelangt man, indem man die Gleichung (1.16) so umstellt, daß alle Terme, die vom Eigenwert ϵ_i abhängen, auf der rechten Seite stehen. Das ergibt

$$\left\{ T + V^{AE}(r) - \sum_c \epsilon_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \right\} |\Phi_i\rangle = \epsilon_i P |\Phi_i\rangle, \quad (1.20)$$

mit dem Projektionsoperator P aus (1.15) und einem neu definierten nichtlokalen Potentialoperator $-\sum_c \epsilon_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c|$. Beide Operatoren sind hermitisch. Man hat es aber nicht länger mit einem einfachen Eigenwertproblem der Form $H\Psi_\epsilon = \epsilon \Psi_\epsilon$ zu tun, sondern mit einem verallgemeinerten Eigenwertproblem

$$H\Psi_\epsilon = \epsilon S\Psi_\epsilon, \quad (1.21)$$

in dem ein hermitischer Überlappoperator S auftritt (in Gl. (1.20) ist $S = P$). Daraus resultiert eine verallgemeinerte Orthonormalisierungsbedingung

$$\langle \Phi_i | S | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.22)$$

Wie weiter unten gezeigt wird, führt auch das nicht-normerhaltende Vanderbilt’sche PP-Konzept auf eine verallgemeinerte Eigenwertgleichung der Form (1.21).

Es gibt zwei wesentliche Punkte, die die Anwendbarkeit der PK-Pseudopotentiale beeinträchtigen. (1) Für Atome mit Valenzelektronen, welche keine Rumpfelektronen mit identischer Drehimpulsquantenzahl besitzen (z.B. Atome der ersten Reihe des Periodensystems oder Übergangsmetalle), findet keinerlei Kompensation des stark attraktiven Kernpotentials statt. (2) Die Kompensation des Coulombpotentials ist auch in den anderen Fällen natürlich nie vollständig. Insbesondere die Singularität am Kernort kann auf diese Weise nicht beseitigt werden.

1.2.2 Normerhaltende Pseudopotentiale

Um die im letzten Abschnitt erwähnten Schwierigkeiten im Umgang mit dem “first-principles”-Pseudopotential von Phillips und Kleinman zu überwinden, ist schon früh zu empirischen Methoden übergegangen worden, die eine größere Freiheit in der Konstruktion von Pseudopotentialen bieten. Dazu wurde anfangs $V^{ps}(r)$ im Rumpfbereich einfach direkt vorgegeben, indem man um das Atom herum mit Hilfe eines Abschneideradius R_c ein Gebiet definierte, innerhalb dessen für das PP eine mehr oder weniger beliebige funktionale Form mit anpaßbaren Parametern angenommen wurde, während es außerhalb dieses Bereiches identisch war mit der asymptotischen Form des AE-Potentials $-Z/r$ (Z : Anzahl Valenzelektronen). Die Potentialparameter wurden üblicherweise so gewählt, daß $V^{ps}(r)$ im Referenzsystem die Eigenwerte richtig reproduzierte und an der Stelle R_c stetig und stetig differenzierbar war [27, 28]. Der Rumpfbereich wurde also als eine *black box* betrachtet, an der die Valenzelektronen im Festkörper gestreut werden, über deren internen Aufbau aber darüberhinaus keine weiteren Kenntnisse notwendig sind (im Gegensatz zum PK-Verfahren, bei dem die Rumpffunktionen bekannt sein müssen). Mit R_c war ein anpaßbarer Abschneideradius eingeführt, über den die Güte des PP’s bestimmt werden konnte. Je kleiner er gewählt wird, desto besser ist die Übertragbarkeit (Transferabilität) des PP’s in andere chemische Umgebungen. Andererseits wird das PP hin zu kleineren Abschneideradien immer “härter” und dementsprechend wird eine größere Anzahl ebener Wellen zur Beschreibung der Pseudofunktionen notwendig sein. Zwischen beiden Aspekten gilt es, einen Kompromiß zu finden.

Zu einer ganz anderen Konstruktionsart von PP’s gelangt man, indem man nicht, wie eben beschrieben, das Pseudopotential direkt vorgibt, sondern stattdessen eine Pseudowellenfunktion konstruiert und daraus dann das Pseudopotential bestimmt. Dazu gibt man in dem atomaren Referenzsystem ($i = \epsilon, l, m$) zunächst für die Pseudofunktion $\Phi_{\epsilon lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \phi_{\epsilon l}(r)/r$ den radialen Anteil $\phi_{\epsilon l}(r)$ glatt und regulär vor, um anschließend daraus durch Invertierung der Schrödingergleichung ein Pseudopotential zu erhalten. Dazu wird ebenfalls ein, allerdings vom Drehimpuls abhängiger Abschneideradius $R_{\epsilon l}$ definiert, außerhalb dessen die radiale Pseudofunktion mit der radialen AE-Funktion $\psi_{\epsilon l}(\mathbf{r})$ übereinstimmt ($\Psi_{\epsilon lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_{\epsilon l}(r)/r$). Dieser Radius kann für Valenzfunktionen unterschiedlicher Symmetrie getrennt bestimmt werden und ist daher abhängig vom Drehimpuls l . Hieraus erkennt man bereits, daß für jedes l ein anderes Pseudopotential resultiert, man es also wiederum mit einem nichtlokalen PP zu tun haben wird. Auch das PK-Pseudopotential kann durch Vorgabe der Pseudofunktion (1.15) und Invertierung der Gleichung (1.16) definiert werden:

$$V_{nloc} |\Phi_i\rangle = \left\{ \epsilon_i - T - V^{AE}(r) \right\} |\Phi_i\rangle. \quad (1.23)$$

Verwendet man hierin statt des PK-Ansatzes (1.15) die eben eingeführte Pseudowellenfunktion $\Phi_{\epsilon lm}$ gelangt man zu dem beschriebenen allgemeineren Konstruktionsschema. Dabei wird noch für das singuläre $V^{AE}(r)$ ein beliebig wählbares lokales Potential $V_{loc}(r)$

in (1.23) eingesetzt, welches die schon bekannten Eigenschaften besitzt (glatt und regulär innerhalb eines Abschneideradius r_{loc} und identisch mit $V^{AE}(r)$ außerhalb dieses Bereichs). Man erhält so im Rumpfbereich lokalisierte Funktionen $\xi_{elm}(\mathbf{r})$

$$|\xi_{elm}\rangle = \left\{ \epsilon - T - V_{loc}(r) \right\} |\Phi_{elm}\rangle \quad (1.24)$$

aus denen durch

$$V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} \frac{|\xi_{elm}\rangle \langle \xi_{elm}|}{\langle \Phi_{elm} | \xi_{elm} \rangle}. \quad (1.25)$$

ein Potentialoperator $V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ abgeleitet werden kann. Aufgrund der Orthogonalitätseigenschaften der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ gilt

$$\left\{ T + V_{loc}(r) + V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\} |\Phi_{elm}\rangle = \left\{ T + V^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\} |\Phi_{el}\rangle = \epsilon |\Phi_{elm}\rangle, \quad (1.26)$$

d.h. die Pseudofunktion erfüllt also eine Schrödingergleichung mit dem Pseudopotential $V^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{loc}(r) + V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Dieses PP ist bereits vollständig separiert, d.h. es ist in allen drei Raumkoordinaten r, θ, ϕ nichtlokal, im Gegensatz zu den semilokalen PP's anderer Konstruktionsschemata, die nur nichtlokal in θ und ϕ sind, aber lokal in r . Der Vorteil dieser vollständigen Nichtlokalität ist, daß die in Festkörperanwendungen auftretenden Matrixelemente der Art $\langle \Phi_{kn} | V_{nloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \Phi_{kn'} \rangle$ im \mathbf{k} -Raum faktorisieren und dadurch der Rechenaufwand erheblich reduziert werden kann [29].

Ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung von Pseudopotentialen gelang durch die Einführung normerhaltender Pseudopotentiale [30, 31, 32]. Die Normerhaltungsbedingung gewährleistet nämlich, daß die Elektronen am Pseudopotential über einen weiten Energiebereich um den Eigenwert ϵ des Valenzzustandes herum nahezu genauso gestreut werden (d.h. beim Streuprozess die gleiche Phasenverschiebung erfahren) wie am tatsächlichen Potential. Dies sieht man auf folgende Weise [27, 28, 33]. Ausgehend von der radialen Schrödingergleichung für $\psi_{el}(r)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr^2} + V^{AE}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right\} \psi_{el}(r) = \left\{ T_l + V_{eff}(r) \right\} \psi_{el}(r) = \epsilon \psi_{el}(r) \quad (1.27)$$

folgt die Identität⁵

$$\frac{d}{d\epsilon} \int_0^{R_{cl}} \psi_{el}(r) [T_l + V_{eff}(r) - \epsilon] \psi_{el}(r) dr = 0. \quad (1.28)$$

Nach Ausführung der Energieableitung und nochmaliger Anwendung der Schrödingergleichung (1.27) in der Form $[V_{eff}(r) - \epsilon] u(r) = -T_l u(r)$ erhält man hieraus

$$\int_0^{R_{cl}} \psi_{el}(r) T_l \left(\frac{d}{d\epsilon} \psi_{el}(r) \right) dr - \int_0^{R_{cl}} \left(\frac{d}{d\epsilon} \psi_{el}(r) \right) T_l \psi_{el}(r) dr = \int_0^{R_{cl}} \psi_{el}^2(r) dr. \quad (1.29)$$

⁵Die ψ_{el} sind als Lösungen der radialen Schrödingergleichung reelle Funktionen, daher gilt $\psi_{el} = \psi_{el}^*$.

Gl. (1.29) enthält nur noch die Wellenfunktion und ihre Ableitungen nach r und ϵ . Setzt man $T_l = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2}$ in Gl. (1.29) ein und integriert partiell nach r , folgt

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\psi_{el}(r) \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{d}{dr} \psi_{el}(r) \right) - \left(\frac{d}{d\epsilon} \psi_{el}(r) \right) \left(\frac{d}{dr} \psi_{el}(r) \right) \right]_{r=R_{cl}} = \int_0^{R_{cl}} \psi_{el}^2(r) dr, \quad (1.30)$$

was geschrieben werden kann als

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \psi_{el}^2(r) \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \psi_{el}(r) \Big|_{r=R_{cl}} = \int_0^{R_{cl}} \psi_{el}^2(r) dr. \quad (1.31)$$

Die gleiche Beziehung gilt auch für die Pseudowellenfunktion $\phi_{el}(r)$. Wird also die Pseudofunktion so normiert, daß die Ladungsmenge innerhalb des Abschneideradius dieselbe ist wie für die AE-Wellenfunktion (außerhalb des Radius stimmen beide sowieso überein), so stimmen auch die linken Seiten von (1.31) für beide überein. Das bedeutet aber, daß das Streuverhalten des Pseudopotentials bezüglich der Energie in erster Ordnung identisch ist mit dem des AE-Potentials, denn aus der Streutheorie ist bekannt, daß die Streuung einer Partialwelle an einem Potential (d.h. ihre Streuphase) bestimmt wird durch ihre logarithmische Ableitung an einem Radius R , der die Ausdehnung des (radialsymmetrischen) Streuzentrums angibt [34]. Die Randbedingungen, die bisher an die Pseudofunktion $\psi_{el}(r)$ gestellt wurden, nämlich

$$\frac{d^n}{dr^n} \phi_{el}(r) = \frac{d^n}{dr^n} \psi_{el}(r) \quad \text{für } r \geq R_{cl}, \quad n = 0, 1, 2, \quad (1.32)$$

gewährleisten zwar die korrekte Streuung von Valenzelektronen, deren Energie dem Eigenwert ϵ des Bindungszustandes entspricht, nicht jedoch, wenn die Energie von diesem Wert abweicht, wie es in Festkörpern mit ihren oft breiten Energiebändern die Regel ist. Um also die Streuung über einen größeren Energiebereich möglichst richtig zu beschreiben, muß, gemäß (1.31), das Pseudopotential normerhaltend sein. Das heißt, im Rahmen dieses Pseudopotentialkonzeptes kommt zu den Bedingungen (1.32) noch die Bedingung

$$\langle \phi_{el} | \phi_{el} \rangle_{R_{cl}} = \langle \psi_{el} | \psi_{el} \rangle_{R_{cl}} \quad (1.33)$$

hinzu, wobei mit $\langle f | g \rangle_R := \int_0^R f^*(r) g(r) dr$ eine bequeme Notation eingeführt wurde.

1.2.3 Berücksichtigen mehrerer Referenzenergien

Bisher wurden nur Bindungszustände des atomaren Referenzsystems betrachtet, d.h. die AE- wie auch die Pseudo-Wellenfunktionen $\psi_{el}(r)$ und $\phi_{el}(r)$ waren normierbar und ihre Energie auf den Eigenwert ϵ beschränkt. Es spricht jedoch nichts dagegen, auch ungebundene Zustände in die Prozedur mit einzubeziehen. Im Gegenteil, es kann sogar sehr sinnvoll sein, solche ungebundenen Zustände explizit zu berücksichtigen, da z.B. die Valenzelektronen eines Festkörpers, insbesondere wenn man höher angeregte Zustände betrachtet, eher ungebundenen atomaren Zuständen entsprechen.

Zwar sind solche Wellenfunktionen nicht im üblichen Sinne normierbar, da sie für $r \rightarrow \infty$ divergieren, jedoch bleiben sie am Ursprung regulär und es ist daher möglich, auch für sie die Bedingung (1.33) zu erfüllen [35]. Mit dieser Erweiterung des Konzeptes kann der Energiebereich, über den das PP vernünftige Ergebnisse liefert, noch vergrößert werden [36, 37]. Üblicherweise verwendet man bei diesem Verfahren für jedes l zwei verschiedene Energien ϵ , also neben der Energie des Bindungszustandes noch einen weiteren Wert. Berücksichtigt man darüber hinaus noch mehr Energien, kann es zu einer Schwierigkeiten verursachenden “Überdefinition” des Problems führen [38].

Um in diesem allgemeineren Falle einen nichtlokalen, vollständig separablen Potentialoperator der Art (1.25) zu erhalten, definiert man zunächst die Matrix B_{ij} ($i = \epsilon, l, m$) durch (siehe (1.24))

$$B_{ij} = \langle \Phi_i | \xi_j \rangle, \quad (1.34)$$

und einen Satz neuer Zustände

$$|\beta_i\rangle = \sum_j B_{ji}^{-1} |\xi_j\rangle. \quad (1.35)$$

Die $\beta_i(\mathbf{r})$ sind dual zu den Pseudofunktionen $\phi_i(\mathbf{r})$, es gilt also

$$\langle \beta_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.36)$$

d.h. die β_i projizieren aus einer beliebigen Funktion den Anteil Φ_i heraus. Damit ist klar, daß der gesuchte Potentialoperator in der Form

$$V_{nloc} = \sum_i |\xi_i\rangle \langle \beta_i| \quad \text{oder} \quad V_{nloc} = \sum_{ij} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (1.37)$$

geschrieben werden kann. Die Gleichung (1.37) stellt eine Reihenentwicklung des nichtlokalen Pseudopotentials bezüglich der Energie ϵ und des Drehimpulses l dar. In dem Maße, wie die Anzahl von Projektoren $\beta_{i=\epsilon,l}$ zunimmt, wird die Beschreibung des Potentials exakter.

Es bleibt noch die Frage zu klären unter welchen Bedingungen V_{nloc} hermitisch ist, wann also $B_{ij} = B_{ji}^*$ gilt. Aus (1.24, 1.34) erhält man (siehe auch [33, 37])

$$B_{ij} = \int_0^{R_{cl}} \phi_i(r) \{\epsilon_j - T_l - V_{loc}\} \phi_j(r) dr \quad \text{und} \quad B_{ji}^* = \int_0^{R_{cl}} \phi_j(r) \{\epsilon_i - T_l - V_{loc}\} \phi_i(r) dr. \quad (1.38)$$

(Die Winkelintegration ergibt $\delta_{ll'}\delta_{mm'}$ und ist nicht explizit aufgeführt) Subtrahiert man beide Gleichungen voneinander und führt eine partielle Integration durch, folgt

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_j - \epsilon_i) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{R_{cl}} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\phi_i(r) \frac{d\phi_j(r)}{dr} - \frac{d\phi_i(r)}{dr} \phi_j(r) \right) \Big|_{r=R_{cl}}. \quad (1.39)$$

Andererseits gilt für die AE-Wellenfunktion

$$\int_0^{R_{cl}} \psi_i(r) \{\epsilon_j - T_l - V^{AE}\} \psi_j(r) dr = 0. \quad (1.40)$$

woraus man, analog zum obigen Vorgehen,

$$0 = (\epsilon_j - \epsilon_i) \langle \psi_i | \psi_j \rangle_{R_{cl}} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi_i(r) \frac{d\psi_j(r)}{dr} - \frac{d\psi_i(r)}{dr} \psi_j(r) \right) \Big|_{r=R_{cl}} \quad (1.41)$$

erhält. Da die Pseudofunktion und die AE-Funktion und auch ihre Ableitungen für $r = R_{cl}$ identisch sind (siehe (1.32)), folgt durch Subtraktion obiger Gleichung von (1.39)

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_i - \epsilon_j) Q_{ij} \quad (1.42)$$

mit

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_{R_{cl}} - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{R_{cl}}. \quad (1.43)$$

Demnach ist B hermitisch, sofern die verallgemeinerte Normerhaltungsbedingung $Q_{ij} = 0$ erfüllt ist. Für Funktionen unterschiedlichen Drehimpulses lm ist diese Bedingung immer erfüllt, jedoch nicht auch zwangsläufig für Funktionen mit gleichem lm , aber verschiedenen Energien ϵ und ϵ' . Es ist leicht zu sehen, daß Q_{ij} ein hermitischer Operator ist.

1.2.4 Vanderbilt'sche nicht-normerhaltende Pseudopotentiale

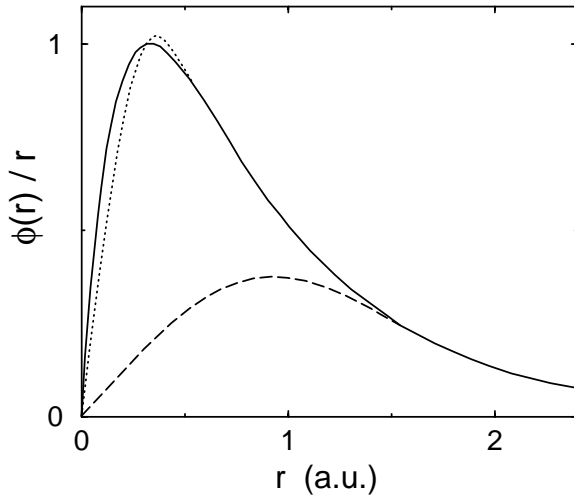


Abb. 1.1: Sauerstoff $2p$ -Wellenfunktion (—), sowie normerhaltende (\cdots) [31] und nicht-normerhaltende (---) [37] Pseudofunktion.

Trotz der Vereinfachung, die durch die Verwendung normerhaltender Pseudopotentiale erreicht wird, bleibt es auch mit ihnen schwierig, Elemente der ersten Reihe des Periodensystems (B, C, N, O, ...) sowie die Übergangsmetalle numerisch zu behandeln, weil eine große Anzahl ebener Wellen nötig ist, die recht stark lokalisierten s , p , oder d , f Valenzzustände dieser Materialien zu beschreiben. Genau genommen behindert in diesen Fällen gerade die so wichtige Normerhaltungsbedingung (1.43), die Anzahl ebener Wellen im Vergleich zur AE-Funktion signifikant zu reduzieren. Dies sieht man anhand der Abbildung (1.1), die die $2p$ -Wellenfunktion

von Sauerstoff und im Vergleich eine normerhaltende Pseudofunktion [30] zeigt. Augenscheinlich sind die Möglichkeiten, eine solche Funktion unter Beibehaltung des Flächeninhaltes zu verändern, sehr eingeschränkt.

Vanderbilt [37] erkannte, daß es einen Weg gibt, die Normerhaltungsbedingung zu umgehen, ohne dabei die korrekte Beschreibung der Streueigenschaften (1.31) aufgeben zu müssen. Dazu ging er zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem der Art (1.21) über, indem er eine neue Matrix

$$D_{ij} = B_{ij} - \epsilon_i Q_{ij}, \quad (1.44)$$

definierte, die offensichtlich hermitisch ist (siehe (1.42)), daraus einen neuen nichtlokalen Pseudopotentialoperator V_{nloc} konstruierte,

$$V_{nloc} = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (1.45)$$

und einen hermiteschen Überlappoperator

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|. \quad (1.46)$$

einführte (die Hermitizität von S folgt aus der von Q).

Wie leicht zu sehen ist, erfüllen die Pseudowellenfunktionen $\Phi_i(\mathbf{r})$ für die Referenzenergien die verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$\{T + V_{loc} + V_{nloc}\} |\phi_i\rangle = \epsilon_i S |\phi_i\rangle. \quad (1.47)$$

Daß auch bei diesem Verfahren die logarithmische Ableitung der Wellenfunktionen und ihre Energieabhängigkeit richtig wiedergegeben wird, folgt in ähnlicher Weise wie für normerhaltende Funktionen aus der Beziehung

$$\frac{d}{d\epsilon} \int_0^{R_{cl}} \phi_{el}(r) [T_l + V_{loc} + V_{nloc} - S\epsilon] \phi_{el}(r) dr = 0. \quad (1.48)$$

(siehe 1.31ff sowie 1.43). Das korrespondierende Ergebnis lautet

$$\left. \frac{-\hbar^2}{2m} \phi_{el}^2(r) \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_{el}(r) \right|_{r=R_{cl}} = \int_0^{R_{cl}} \phi_{el}^2(r) dr + Q_{el,el} = \int_0^{R_{cl}} \psi_{el}^2(r) dr. \quad (1.49)$$

Statt der üblichen Orthonormalisierungsbedingung $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ gilt hier die verallgemeinerte Form (1.22).

Für selbstkonsistente Rechnungen im Rahmen der DFT ist es notwendig, das Defizit an Ladung, das durch die Vanderbilt'schen Pseudofunktionen (siehe Abb.(1.1)) verursacht wird, wieder auszugleichen. Dazu wird, ähnlich wie beim Phillips-Kleinman Verfahren (1.19), eine "Ausgleichsladung" (Augmentation charge) $Q_{nm}(\mathbf{r})$ definiert

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_m(\mathbf{r}) - \Phi_n^*(\mathbf{r}) \Phi_m(\mathbf{r}), \quad (1.50)$$

aus der man die gesamte Valenzladungsdichte durch

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \left[|\Phi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm} Q_{nm}(\mathbf{r}) \langle \Phi_i | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \Phi_i \rangle \right] \quad (1.51)$$

erhält [39].

Für praktische Anwendungen ist es sehr empfehlenswert, eine "pseudisierte" Variante der Augmentierungsladung (1.50) zu finden, denn die Q_{nm} 's repräsentieren stark lokalisierte Ladungsverteilungen, deren Darstellung eine große Anzahl ebener Wellen beanspruchen

würde. Eine Methode der Pseudisierung ist es, die AE-Wellenfunktionen durch normerhaltende Pseudofunktionen zu ersetzen. Man geht also von (1.50) über zu

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = (\Psi_n^{nc}(\mathbf{r}))^* \Psi_m^{nc}(\mathbf{r}) - \Phi_n^*(\mathbf{r}) \Phi_m(\mathbf{r}) \quad (1.52)$$

mit normerhaltenden Pseudowellenfunktionen $\Psi^{nc}(\mathbf{r})$ an Stelle der All-Elektronenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r})$ [40, 41]. Die $\Psi^{nc}(\mathbf{r})$ müssen sehr akkurat sein, mit einem kleinen Abschneideradius R_{aug} .

1.2.5 Resultierende Funktionale und Kohn-Sham Gleichungen

Um Pseudopotentiale zu erhalten, welche für Rechnungen in unterschiedlichen Umgebungen verwendet werden können, ist es notwendig, aus dem “atomaren” Pseudopotential ($V_{loc} + V_{nloc}$) ein “ionisches” Pseudopotential zu gewinnen. Dazu muß die abschirmende Wirkung der atomaren Valenzladungsdichte aus dem atomaren PP herausgerechnet werden⁶. Wie das im Fall der Vanderbilt-PP’s zu geschehen hat, ist ausführlich in [33] dargestellt worden. Das Ergebnis lautet

$$V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) = V_{loc}(\mathbf{r}) - \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - V_{xc}[n(\mathbf{r}) + n_{core}(\mathbf{r})] \quad (1.53)$$

$$D_{nm}^{ion} = D_{nm} - \int V_{loc}(\mathbf{r}) Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.54)$$

mit der *frozen-core* Elektronendichte der Rumpfelektronen n_{core} .

Mit Hilfe solcher ionischen PP’s kann die Gesamtenergie E_{tot} eines Festkörpers ausgedrückt werden durch (siehe Abschn. 1.1)

$$E_{tot} = \sum_{n,\mathbf{k}} \left\langle \Phi_{n,\mathbf{k}} \left| T + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right| \Phi_{n,\mathbf{k}} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n + n_{core}], \quad (1.55)$$

mit den Pseudo-Valenzwellenfunktionen $\Phi_{n,\mathbf{k}}$. Variiert man (1.55) bezüglich dieser $\Phi_{n,\mathbf{k}}$ unter der Bedingung

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \Phi_{n\mathbf{k}} | S | \Phi_{n\mathbf{k}} \rangle = N_{el} \quad (1.56)$$

(mit der Anzahl Elektronen N_{el}), so erhält man die an das Festkörperproblem angepaßten Kohn-Sham Gleichungen (siehe Abschn. 1.1.2)

$$\left(T + V_{sc} + \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right) |\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{n\mathbf{k}} S |\Phi_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.57)$$

mit

$$V_{sc}(\mathbf{r}) = V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.58)$$

⁶Dieser Vorgang wird als *unscreening* bezeichnet.

und

$$\tilde{D}_{ij} = D_{ij}^{ion} + \int V_{sc}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.59)$$

1.2.6 Extrem weiche Pseudopotentiale

Die den Ergebnissen dieser Arbeit zugrunde liegenden Berechnungen der Gesamtenergien wurden mit dem sehr effizienten Programmpaket VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) durchgeführt [42, 43], wobei für die untersuchten Materialien Si, C und SiC extrem weiche Vanderbilt-Pseudopotentiale verwendet wurden. Zu ihrer Konstruktion wurden Pseudofunktionen verwendet, deren radialer Verlauf im Rumpfbereich

	Typ	Ref.En.	E_{ref}	R_{cut}	R_{aug}
Si 3s	<i>us</i>	2	-0.7990, -0.5000	2.3	2.1
Si 3p	<i>us</i>	2	-0.3065, -0.5000	2.3	2.0
Si 3d (loc)	<i>nc</i>	1	-0.1000	2.3	
C 2s	<i>us</i>	2	-1.0021, -0.7000	1.7	1.6
C 2p	<i>us</i>	2	-0.4085, -0.7000	2.2	1.8
C (loc)	<i>AE</i>			0.8	

Tabelle 1.1: Parameter der ultrasofte PP's für C und Si [38]. *s*, *p* und *d* bezeichnen die berücksichtigten Drehimpulszustände. (loc) gibt an, welches Potential als lokales Potential V_{loc} verwendet wurde. Die Spalte "Typ" gibt an, welcher Art das jeweilige PP ist. *us* steht für ultrasofte Vanderbilt-PP's, *nc* für normerhaltende PP's und *AE* für ein geglättetes All-Elektronenpotential. Die Zahl der Referenzenergien sind in der Spalte "Ref.En." angegeben, während die dazugehörigen Energiewerte in " E_{ref} " stehen. Im Falle der Vanderbilt-Potentiale sind zwei Abschneideradien " R_{cut} " und " R_{aug} " angegeben. R_{cut} ist der Abschneideradius des nicht-normerhaltenden Potentials und R_{aug} der des normerhaltenden Potentials, welches die Augmentierungsladung definiert (siehe (1.52)). Für alle Größen werden die Atomaren Einheiten *Bohr* und *Rydberg* verwendet.

durch einen Satz von Bessel-Funktionen dargestellt wird, also den Lösungen der Schrödingergleichung für ein konstantes radialsymmetrisches Potential. Aus ihnen errechnen sich Pseudopotentiale, die wiederum zu extrem glatten Pseudofunktionen in Festkörperanwendungen führen. Dabei ist es egal, ob die resultierenden Pseudopotentiale normerhaltend sind oder, wie in dieser Arbeit, nicht-normerhaltend (siehe zu diesem Thema [38, 41, 33]).

In Tabelle 1.1 sind die wichtigsten Parameter der Pseudopotentiale aufgelistet, die in dieser Arbeit verwendet wurden [38]. Wie man dort sieht, wurde für den lokalen Anteil im Falle des Si ein normerhaltendes PP verwendet und für C ein "glatt fortgesetztes" All-Elektronen-PP. Die Fortsetzung geschieht mittels einer Besselfunktion innerhalb eines sehr kleinen Abschneideradius R_{loc} . Dieses Vorgehen ist hilfreich, um die Potentiale möglichst weich zu bekommen. Die Güte der Potentiale ist für verschiedene Raumerfüllungen getestet worden [38].

Kapitel 2

Methodisches

Über die im vorherigen Kapitel vorgestellten grundlegenden Theorien hinaus sind für die Berechnung der Daten und deren Interpretation einige weitere Methoden und numerische Verfahren notwendig, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden.

2.1 Superzellenmethode

Ideale kristalline Festkörper sind periodisch. Sie bestehen aus Elementarzellen, die sich entlang der drei Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 aneinanderreihen. Diese als Translations-symmetrie bezeichnete Eigenschaft findet sich auch im Einteilchen-Hamiltonoperator des Kristalls wieder und hat die weitreichende Konsequenz, daß die Lösungen der Einteilchen-Schrödingergleichung als Produkt einer ebenen Welle mit einer gitterperiodischen Funktion $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ darstellbar sind. Sie haben also die allgemeine Form

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

(Bloch'sches Theorem), mit dem Bandindex n und dem innerhalb der ersten Brillouinzone (BZ) liegenden Wellenvektor \mathbf{k} . Diese Darstellung ermöglicht überhaupt erst die Bestimmung der quantenmechanischen Eigenschaften eines Festkörpers.

Defekte jedoch verändern die regelmäßige Gitterstruktur lokal und zerstören damit die Translationssymmetrie des Kristalls. Genau genommen ist ein intrinsischer Defekt wie die Vakanz nichts anderes als eine lokale Abweichung von der idealen Gitterstruktur. Daher ist das Bloch'sche Theorem nicht länger anwendbar, und all die damit verbundenen vorteilhaften Konsequenzen entfallen. Ist beispielsweise ein Elektron an den Ort einer Vakanz gebunden, so wird es durch einen lokalisierten Zustand beschrieben, was sicher nicht in der periodischen Form (2.1) möglich ist.

Wir wollen bei der Bestimmung der Eigenschaften von Defekten dennoch nicht auf die Vorteile eines translationssymmetrischen Systems verzichten und wenden darum die sogenannte Superzellenmethode an. Die zugrundeliegende Idee hierbei ist die künstliche Erzeugung einer Translationssymmetrie, indem man einen groß genug gewählten Bereich, der den zu untersuchenden Defekt enthält, aus dem Kristall ausschneidet, diese sogenannte Superzelle als neue Elementarzelle betrachtet und aus ihr einen neuen Kristall konstruiert.

Damit dieser neue, künstliche Kristall in etwa dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt wie der ursprüngliche, muß zweierlei gewährleistet sein. Erstens muß er ohne das Vorhandensein von Defekten wieder den idealen Kristall verkörpern. Dies ist eine Anforderung an die Form der neuen Elementarzelle und bedeutet, daß sie im idealen Kristall die Eigenschaften einer Einheitszelle besitzt, welche natürlich nicht notwendig primitiv ist. Und zweitens sollten durch seine Konstruktion möglichst keine Effekte eingeführt werden, die vorher nicht vorhanden waren. Anders ausgedrückt, man muß dafür sorgen, daß die Wechselwirkung eines Defektes mit seinen eigenen Abbildern in den benachbarten Superzellen vernachlässigbar wird¹. Dies ist eine Anforderung an Form und Größe der Superzelle, die theoretisch immer dadurch erfüllbar ist, daß man die Defekte räumlich genügend weit voneinander separiert [44, 45, 46]. Insbesondere im Falle geladener Defekte sind, aufgrund der Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung, mitunter sehr große Defektabstände notwendig [47], wobei diesem Verfahren natürlich durch die numerischen Kapazitäten Grenzen gesetzt sind. Durch die Verwendung nicht-normerhaltender Pseudopotentiale sind wir jedoch trotzdem in der Lage, mit sehr großen Superzellen zu arbeiten.

Die Art, wie in einem speziellen Fall die Superzelle konstruiert werden sollte, hängt stark von der räumlichen Dimension des zu untersuchenden Defektes ab. Es ist klar, daß für einen punktförmigen oder sozusagen nulldimensionalen Defekt wie die Vakanz die Superzelle in allen drei Raumrichtungen möglichst gross sein sollte². Darum ist es naheliegend, die Elementarzelle oder eine andere symmetriegerechte, kleine Einheitszelle des idealen Kristalls als Ausgangszelle zu verwenden und sie entlang der drei Gittervektoren um ein ganzes Vielfaches zu vergrößern, und zwar so, daß der Abstand zu den nächstgelegenen Defekten in den Nachbarzellen möglichst groß wird. Man konstruiert also aus den Gittervektoren \mathbf{a}_i des zugrundeliegenden idealen Kristalls neue Gittervektoren \mathbf{A}_i durch Multiplikation mit ganzen Zahlen n_i gemäß $\mathbf{A}_i = n_i \mathbf{a}_i$.

2.1.1 Kubisches Siliziumkarbid

Der Polytyp 3C-SiC besitzt fcc-Struktur mit zwei Atomen pro Elementarzelle. Darum würde es sich anbieten, auch die Superzelle auf Grundlage einer fcc-Zelle zu konstruieren. Wie aber bereits erwähnt wurde, ist es nicht unbedingt notwendig, die Elementarzelle als Ausgangszelle zu verwenden. Irgendeine andere Einheitszelle des Gitters ist genauso geeignet, nur sollte sie sinnvollerweise der kubischen Struktur des idealen Kristalls Rechnung tragen. Dieser Bedingung genügen noch die bcc- und die sc-Einheitszelle des kubischen Gitters. In allen drei Varianten ist aufgrund der Symmetrie dieser Zellen der Skalierungsfaktor für die Gittervektoren derselbe, $n_i = n$. Damit erhält man folgende Auswahl an

¹Es gibt allerdings auch Anwendungen der Superzellenmethode, in denen solche Wechselwirkungen gerade erwünscht sind, z.B. die Simulation von Mischkristallen.

²Hingegen braucht bei flächenhaften (zweidimensionalen) Störungen oder auch bei normalen Oberflächenrechnungen die Superzelle nur in einer Richtung optimiert zu werden.

Superzellen

$$\{\mathbf{A}_i^{fcc}\} = n \frac{a_0}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.2)$$

$$\{\mathbf{A}_i^{bcc}\} = na_0 \left\{ \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\} \quad (2.3)$$

$$\{\mathbf{A}_i^{sc}\} = na_0 \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}, \quad (2.4)$$

mit der kubischen Gitterkonstanten a_0 . Für die Anzahl Atome in den so konstruierten Zellen gilt

$$N^{fcc} = 2n^3, \quad N^{bcc} = 32n^3, \quad N^{sc} = 8n^3, \quad (2.5)$$

oder allgemein $N = N_0 n^3$, mit der Anzahl Atome in der zugrundeliegenden Einheitszelle $N = N_0$. Demnach lassen sich auf diese Weise Zellen mit $N = 2, 8, 16, 32, 54, 64, 128, 216, 250, 256, 432, 512 \dots$ Atomen konstruieren. Wir werden später von diesen Zellen diejenigen verwenden, welche zu einer möglichst geringe Anzahl nächster-Nachbar-Defekte führen und auf diese Weise die Defekt-Defekt-Wechselwirkung reduzieren. Dann wird sich erweisen, daß unter diesem Gesichtspunkt die *sc*-Zellen die geeignetsten sind.

2.1.2 Hexagonales Siliziumkarbid

Die SiC-Polytypen $2H$, $4H$, und $6H$ bilden hexagonale Gitterstrukturen mit den Gitterkonstanten a und c . Aufgrund der unterschiedlichen Länge der Gittervektoren ihrer Elementarzellen ist es angebracht, zur Superzellenkonstruktion zwei verschiedene ganzzahlige Skalierungsgrößen n_a und n_c einzuführen. Eine, um die Zelle in der x - y -Ebene zu vergrößern ($\mathbf{A}_1^{hex} = n_a \mathbf{a}_1, \mathbf{A}_2^{hex} = n_a \mathbf{a}_2$), und eine für die Verlängerung in c -Richtung ($\mathbf{A}_3^{hex} = n_c \mathbf{a}_3$), wobei die \mathbf{a}_i durch

$$\mathbf{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

gegeben sind. Enthält die Ausgangszelle N_0 Atome, so gilt für die Anzahl der Atome pro Superzelle

$$N^{hex} = N_0 n_c n_a^2. \quad (2.7)$$

Für einen Punktdefekt ist es sinnvoll, das Verhältnis n_a/n_c ungefähr gleich dem Verhältnis c/a zu wählen, denn dann sind die drei Gittervektoren der Superzelle ungefähr gleich

lang. In dieser Arbeit werden Ergebnisse über Vakanzen in $4H$ -SiC vorgestellt. Dieser Polytyp hat $N_0 = 8$ Atome in der primitiven Elementarzelle und ein c/a -Verhältnis von ca. $2\sqrt{8/3} \approx 3$, wodurch $n_a = 3n_c$ nahegelegt wird, um die Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung in allen Raumrichtungen etwa gleich gering zu halten. Mit Gl. (2.7) erhält man damit

$$N^{4H} = 72 n_c^3 \quad (2.8)$$

für die Anzahl der Atome pro Superzelle. Wir haben allerdings aus Gründen der Genauigkeit die Mehrzahl der Rechnungen mit $n_c = 1$ und $n_a = 4$ durchgeführt, was einer Zelle mit 128 Atomen entspricht.

2.2 Brillouinzone-Integration

Die Modellierung des gestörten Kristalls durch eine periodische Anordnung von Superzellen macht den Wellenvektor \mathbf{k} als Element der zur Superzelle gehörigen kleinen Brillouinzone zu einer guten Quantenzahl. Entsprechend erhält man Größen wie die Gesamtenergie E_{tot} oder die Bildungsenergie einer Vakanz E_f oder auch die elektronische Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ durch \mathbf{k} -Raum-Integrationen über die Brillouinzone (BZ), bzw. über deren irreduziblen Anteil (IBZ). Diese Art Integration ist numerisch nur näherungsweise möglich. Wir haben hierfür die Methode der Speziellen Punkte angewendet [48, 49, 50]. In ihr wird das Integral über eine vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängende Funktion $f(\mathbf{k})$ durch die Werte der Funktion an einigen ausgewählten Punkten \mathbf{k}_s , $s=1 \dots M$ approximiert. Es wird also

$$\int_{IBZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{s=1}^M w_s f(\mathbf{k}_s) \quad (2.9)$$

gesetzt, mit Gewichtungsfaktoren w_s , die durch die Symmetrieeigenschaften des betreffenden \mathbf{k} -Punktes festgelegt sind.

Der Punktesatz $\{\mathbf{k}_s\}$ ist um so geeigneter, je besser er den Mittelwert der Funktion innerhalb der BZ repräsentiert. Diese Eigenschaft wird (teilweise) durch die zugrundeliegende Punktgruppensymmetrie des Kristalls bestimmt, nach der sich auch jede kristallspezifische Funktion $f(\mathbf{k})$ transformiert. Daher können geeignete \mathbf{k} -Punktsätze unabhängig von der Funktion $f(\mathbf{k})$, alleine durch Vorgabe der Symmetriegruppe G und des Bravaisgittertyps (fcc , sc , etc.) generiert werden. Für einen einzelnen \mathbf{k} -Punkt ($M=1$) erhält man auf diese Weise die sogenannten Mittelwertpunkte (mean value points) nach Baldereschi [48]. Für $M>1$ gibt es verschiedene Generierungsverfahren, wobei wir die recht einfache und sehr flexible Methode nach Monkhorst und Pack (MP) verwenden [50]. Die hierbei resultierenden \mathbf{k} -Punktsätze $\{\mathbf{k}_s\}$ erhält man, indem man die drei Gittervektoren \mathbf{b}_i des reziproken Gitters in jeweils N_i gleiche Stücke unterteilt. Das so definierte Gitter besteht aus $N_1 \times N_2 \times N_3$ Punkten innerhalb der BZ und jeder stellt einen \mathbf{k} -Punkt des sogenannten $(N_1 \times N_2 \times N_3)$ MP-Satzes dar. Von diesen werden aber nur diejenigen M Punkte benötigt, welche innerhalb der IBZ liegen (siehe Gl. (2.9)), d.h. die Anzahl der effektiv

in den Rechnungen zu berücksichtigenden \mathbf{k} -Punkte hängt von der Größe der IBZ, und damit von der Punktgruppensymmetrie des Kristalls ab. So resultieren z.B. im Falle eines kubischen *fcc* Gitters mit einem $(2 \times 2 \times 2)$ MP-Satz jeweils $M=2, 3$ oder 5 \mathbf{k} -Punkte innerhalb der IBZ, je nachdem ob die Punktgruppe T_d , D_{2d} oder C_{3v} ist.

Bei der Untersuchung von Vakanzen tritt unter anderem die Frage auf, welche lokale atomare Struktur sich in der Umgebung der Vakanze einstellt. Um darauf eine Antwort geben zu können, ist es notwendig, die oft sehr geringen Energiedifferenzen zwischen Strukturen mit unterschiedlicher Punktgruppensymmetrie aufzulösen. Dies gelingt nur, indem man die Gesamtenergierechnungen für alle Strukturen mit äquivalenten \mathbf{k} -Punktsätzen durchführt. Im eben erwähnten Fall der uns interessierenden Symmetrien T_d , D_{2d} , C_{3v} und einem $(2 \times 2 \times 2)$ MP bedeutet das also 2, 3 oder 5 Punkte innerhalb der IBZ. Andererseits muß die Superzelle auch genügend groß gewählt werden, um dem gestörten Kristall ausreichend Spielraum für die langreichweitigen atomaren Verschiebungen zu geben. Da aber der numerische Aufwand begrenzt bleiben muß, ist klar, daß ein Kompromiß zwischen der Größe der Superzelle einerseits und der Zahl der \mathbf{k} -Punkte andererseits geschlossen werden muß.

Wie später noch zu sehen sein wird, tritt bei unseren Rechnungen für eine Si-Vakanze in Silizium ein symmetriereduzierender Jahn-Teller-Effekt erst ab einer Superzellengröße von 128 Atomen auf, was einem *fcc*-Gitter entspricht. Der kleinste verwendbare MP-Satz hierfür ist der oben erwähnte mit $(2 \times 2 \times 2)$ Punkten in der BZ³. Aufgrund der begrenzten numerischen Kapazität ist es uns nicht möglich, Rechnungen unter diesen Bedingungen durchzuführen. Darum haben wir für diese spezielle Situation einen Satz aus zwei \mathbf{k} -Punkten generiert, welcher für alle drei uns interessierenden Symmetrien T_d , D_{2d} und C_{3v} gleichzeitig Mittelwerteigenschaften besitzt. Als Optimierungskriterium haben wir die übliche Forderung gestellt, daß der Punktesatz möglichst viele symmetrisierte ebene Wellen $A_{\mathbf{R}}^G(\mathbf{k})$ für alle drei Symmetriegruppen gleichzeitig zum Verschwinden bringt, d.h.

$$\sum_{s=1}^M W_s A_{\mathbf{R}}^G(\mathbf{k}_s) \equiv 0 \quad (2.10)$$

für alle drei Gruppen G und M \mathbf{k} -Punkte mit Gewichten W_s . Für $M = 2$ und ein *fcc*-Gitter erhält man auf diese Weise die zwei \mathbf{k} -Punkte

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{2\pi}{Na_0} (-0.2277, 0.3664, 0.2367) \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{2\pi}{Na_0} (0.3872, 0.1545, 0.1397) \end{aligned} \quad (2.11)$$

die beide gleiches Gewicht $W_s = \frac{1}{2}$ besitzen. Sie erfüllen Gleichung (2.10) für die ersten drei (vier, drei) symmetrisierten ebenen Wellen bei zugrundeliegender T_d (D_{2d} , C_{3v}) Sym-

³Der $(1 \times 1 \times 1)$ MP \mathbf{k} -Punktsatz besteht nur aus dem Γ -Punkt, welcher als Hochsymmetriepunkt natürlich keinerlei Mittelwerteigenschaften besitzt und daher nur von eingeschränktem Wert für diese Art Rechnungen ist.

metrie, oder, anders gesagt, Gleichung (2.10) ist für alle symmetrisierten ebenen Wellen erfüllt, die aus erst- und zweitnächsten Nachbar-Bravaisgitterpunkten \mathbf{R} kombiniert sind.

Weil die beschriebene Prozedur ähnlich zu der von Baldereschi ursprünglich vorgeschlagenen ist [48], bezeichnen wir die resultierenden Punkte als zwei Baldereschi-Punkte (2B). Ihre Wahl ist zwar nicht eindeutig, aber wir haben überprüft, daß andere Punkte mit vergleichbaren Eigenschaften zu denselben Resultaten führen.

Die korrespondierenden zwei \mathbf{k} -Punkte für *sc*-Gitter sind

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_1 &= \frac{2\pi}{Na_0} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{12} \right) \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{2\pi}{Na_0} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{7}{12} \right).\end{aligned}\tag{2.12}$$

2.3 Bildungsenergie einer Vakanz

Eine wichtige physikalische Größe im Zusammenhang mit Defekten in Kristallen ist deren Bildungsenergie E_f . Sie entspricht der Energiemenge, die aufgebracht werden muß, um einen Defekt der betrachteten Art zu erzeugen und gibt Auskunft über die Auftrittswahrscheinlichkeit dieses Defektes im thermodynamischen Gleichgewicht. Zwar ist im Grunde genommen die hierfür relevante Größe die Bildungsenthalpie, jedoch unterscheidet sie sich für Kristalle nur unwesentlich von der Bildungsenergie, wie weiter unten erläutert wird.

Eine Vakanz V_X wird gebildet, indem ein Atom der Sorte X , an dessen Gitterplatz die Vakanz entstehen soll, von seinem Platz entfernt und in ein Reservoir überführt wird. Die Bildungsenergie wird daher in der Größenordnung der Bindungsenergie dieses Atoms im Festkörper liegen, also nur einige Elektronenvolt betragen.

Wie durch ihre Definition deutlich wird, hängt die Bildungsenergie von den energetischen Bedingungen an dem Ort (Reservoir) ab, an den das Atom nach der Entfernung von seinem Gitterplatz gebracht wird. Hierbei kommen zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten in Betracht.

Erstens, das Atom besetzt innerhalb des Kristalls einen Zwischengitterplatz⁴, eine Situation, die in Metallen häufig auftritt, jedoch in kovalenten Materialien wie SiC energetisch meistens ungünstig ist und darum hier nicht weiter untersucht wird. Zweitens, das Atom diffundiert an die Oberfläche des Kristalls, wo sein energetischer Zustand von der Umgebung bestimmt wird. Dies ist der für die Entstehung von Vakanzen während des Wachstumsprozesses von Kristallen relevante Mechanismus.

Da der Wachstumsprozeß gewöhnlich bei konstanter Temperatur T , konstantem Druck p , sowie konstanten chemischen Potentialen μ_i stattfindet, ist das großkanonische Potential $\Omega(T, p, \mu_i)$ für diesen Vorgang das relevante Thermodynamische Potential [51]. Man erhält

⁴Oder bildet mit der Vakanz ein Frenkel-Paar.

es aus der inneren Energie U , der Entropie S und dem Volumen V des Kristalls über

$$\Omega(T, p, \mu_i) = U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i, \quad (2.13)$$

mit der Anzahl N_i und den chemischen Potentialen μ_i der am Prozeß beteiligten Atome der Sorte i . Die im Fall des Verbindungshalbleiters Siliziumkarbid auftretenden chemischen Potentiale sind

- μ_C und μ_{Si} als die chemischen Potentiale der C- bzw. Si-Atome während des Wachstumsprozesses,
- μ_{SiC}^{bulk} als das chemische Potential eines SiC-Paares in der festen Phase,

Die Bildungsenthalpie einer Vakanz in SiC ergibt sich nun als Differenz des großkanonischen Potentials des Systems mit einer Vakanz, $\Omega(V_X)$, mit dem großkanonischen Potential des idealen Kristalls, Ω^{ideal} . Für diese Änderungen ist es eine gute Näherung, in (2.13) den Term pV und, bei nicht zu hohen Temperaturen, auch den Entropieterm TS gegenüber der inneren Energie U zu vernachlässigen, so daß sich das großkanonische Potential auf $\Omega = U - \sum_i \mu_i N_i$ reduziert. Damit ergibt sich die Bildungsenergie einer Vakanz V_X zu

$$E_f(V_X, \mu_X) = \Omega(V_X) - \Omega^{ideal} = U(V_X) - U^{ideal} + \mu_X, \quad (2.14)$$

Die in (2.14) formal auftretenden Größen $U(V_X)$ und U^{ideal} können nun als die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechenbaren Gesamtenergien pro Superzelle des Festkörpers mit Vakanz ($E_{ges}(V_X)$) und ohne Vakanz (E_{ges}^{ideal}) identifiziert werden. Damit wird aus (2.14)

$$E_f(V_X, \mu_X) = E_{ges}(V_X) - E_{ges}^{ideal} + \mu_X. \quad (2.15)$$

Die beiden chemischen Potentiale μ_{Si} und μ_C , die als Parameter im Ausdruck für die Bildungsenergie auftreten, sind nicht unabhängig voneinander, da in der Wachstumskammer die Si- und C-Atome und die feste Phase des SiC Kristalls im Gleichgewicht miteinander stehen müssen [52, 53]. Deshalb gilt für die chemischen Potentiale

$$\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC}^{bulk}, \quad (2.16)$$

oder, wenn man $\mu_X = \mu_X^{bulk} + \Delta\mu_X$ einführt,

$$\Delta\mu_{Si} + \Delta\mu_C = \mu_{SiC}^{bulk} - (\mu_{Si}^{bulk} + \mu_C^{bulk}) = -\Delta H_f, \quad (2.17)$$

mit der Bildungsenthalpie ΔH_f pro Si-C-Paar. Alle chemischen Potentiale der festen Phase (μ_X^{bulk}) sind wiederum aus Gesamtenergierechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie bestimmbar. Sie geben Obergrenzen der aktuellen chemischen Potentiale in dem Sinne, daß sich beim Überschuß des einen oder anderen Materials Ausscheidungen dieser Materialien auf der wachsenden Oberfläche bilden könnten. Für die Bildungsenthalpie haben wir den Wert $\Delta H_f = 0.58$ eV berechnet.

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Vakanz elektrisch neutral sei. Tatsächlich kann sie aber in positiven oder negativen Ladungszuständen auftreten, je nachdem ob Elektronen sich bevorzugt am Ort der Vakanz aufhalten, oder aber den Ort meiden. Dieser Fall einer geladenen Vakanz kann leicht in das Konzept eingebaut werden, indem man die Elektronen als zusätzliche am Prozeß beteiligte Teilchen mit dem chemischen Potential μ_e berücksichtigt. Dieses chemische Potential kann hier mit dem Lagrange-Parameter μ aus Gl. (1.4) identifiziert werden und stellt die Fermienergie $\varepsilon_F = E_V + E_F$ der Elektronen im Festkörper dar. Sie variiert innerhalb der Bandlücke E_g zwischen dem Valenzbandmaximum E_V ($E_F = 0$, entspricht hoher p-Dotierung) und dem Leitungsbandminimum E_L ($E_F = E_g$, entspricht hoher n-Dotierung). Der Festkörper wirkt daher wie ein Elektronenreservoir mit dem chemischen Potential $\mu_e = E_V + E_F$ [52]. Damit wird aus Gl. (2.15)

$$E_f(V_X^q, \Delta\mu_X, E_F) = E_{ges}(V_X^q) - E_{ges}^{ideal} + \mu_X^{bulk} + \Delta\mu_X - q(E_V + E_F), \quad (2.18)$$

wobei $-q$ die Anzahl der Elektronen angibt, die zusätzlich an der Vakanz lokalisiert sind, wodurch diese sich im Ladungszustand q befindet.

Neben der bereits diskutierten Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen des Kristalls, die über die chemischen Potentiale berücksichtigt werden, verdeutlicht der neu auftretende Parameter E_F die Abhängigkeit der Bildungsenergie von der Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke. Diese variiert, je nach Dotierung des Kristalls, zwischen dem Valenzbandmaximum E_V und dem Leitungsbandminimum E_L und beeinflusst die energetischen Bedingungen der Vakanzen gemäß Gl. (2.18). Die Werte für E_V und E_L können auf zwei unterschiedliche Arten gewonnen werden. Entweder liest man sie aus der Kohn-Sham-Energiebandstruktur des idealen Festkörpers ab, oder man bestimmt sie mittels der *delta self-consistent field* (Δ SCF) Methode als Differenz der Gesamtenergie der idealen Superzelle und der Gesamtenergie dieser Superzelle im Ladungszustand $q = +$ (E_V) oder $q = -$ (E_L). Sofern man hierbei die Dispersion der Energiebänder einerseits und die begrenzte Anzahl von \mathbf{k} -Punkten bei den Gesamtenergierechnungen andererseits in Betracht zieht, führen beide Methoden erwartungsgemäß zu nahezu identischen Resultaten [16, 54].

Aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten Lokaldichtenäherung tritt das Problem auf, daß die Energiebandlücke E_g erheblich unterschätzt wird [55, 56]. Daher wählen wir einen Ausdruck für die Bildungsenergie E_f , der es später gestatten wird, statt des zu kleinen LDA-Wertes E_g den experimentellen Wert E_g^{exp} für die Bandlücke zu verwenden. Dazu definieren wir die neue Größe $\Delta\mu = \Delta\mu_{Si} - \Delta\mu_C$, welche zwischen $\Delta\mu = -\Delta H_f$ (C-reiche Umgebung) und $\Delta\mu = -\Delta H_f$ (Si-reich Umgebung) variiert. Unter Berücksichtigung von (2.17) und mit $E_{ges}^{ideal} = N\mu_{SiC}^{bulk}$ läßt sich die Bildungsenergie (2.18) dann schreiben als [57]

$$E_f(V_X^q, \Delta\mu_{Si}, E_F) = \tilde{E}(V_X^q) \pm \frac{1}{2}\Delta\mu + q[\Theta(q)E_F + \Theta(-q)(E_F - E_g)], \quad (2.19)$$

mit

$$\tilde{E}(V_X^q) = E_{ges}(V_X^q) + q[\Theta(q)E_V + \Theta(-q)E_L] - \left(N - \frac{1}{2}\right)\mu_{SiC}^{bulk} \pm \frac{1}{2}(\mu_{Si}^{bulk} - \mu_C^{bulk}). \quad (2.20)$$

Hierbei haben wir es mittels der Thetafunktion $\Theta(q)$ so eingerichtet, daß die Bildungsenergien der negativ geladenen Vakanzen ($q = -, --$) auf die Leitungsbandkante E_L bezogen werden, weil diese Ladungszustände zusätzliche Elektronen erfordern und daher im Falle eines n-dotierten Kristalls auftreten sollten.

Für einelementige Festkörper wie Silizium oder Diamant sind die Verhältnisse einfacher, denn die Abhängigkeit vom chemischen Potential anderer Atomsorten entfällt (nach (2.16) ist $\mu_X = \mu_X^{bulk}$, also $\Delta\mu_X = 0$). Außerdem werden in dieser Arbeit nur die neutralen Vakanzen in den einelementigen Halbleitern Si und C behandelt ($q = 0$). Für diese gilt

$$E_f(V^q, E_F) = E_{ges}(V^q) - (N - 1)\mu_X^{bulk}. \quad (2.21)$$

2.4 Umladungsniveaus und das Hubbard- U

Das Akzeptor-Umladungsniveau $\varepsilon_A(q + 1/q)$ eines Defektes ist definiert als diejenige Position des Fermi-niveaus E_F , bei der der Ladungszustand des Defektes von $q + 1$ zu q wechselt [58]. Um diesen Wert zu erhalten, muß man $E_f(V_X^{q+1}, \Delta\mu_{Si}, E_F) = E_f(V_X^q, \Delta\mu_{Si}, E_F)$ nach E_F auflösen (siehe (2.19)) und erhält

$$\varepsilon_A(q + 1/q) = \begin{cases} E_g + [E_{ges}(V_X^q) + qE_L] - [E_{ges}(V_X^{q+1}) + (q+1)E_L] & , \quad q = 1, 0 \\ [E_{ges}(V_X^q) + qE_V] - [E_{ges}(V_X^{q+1}) + (q+1)E_V] & , \quad q = -1, -2 \end{cases}. \quad (2.22)$$

Beispielsweise gibt für $q = -1$ das Umladungsniveau $\varepsilon_A(0/-)$ die Energie an, die aufgebracht werden muß, um ein Elektron vom Valenzband in einen lokalisierten Zustand der neutralen Vakanz zu überführen, wodurch die Vakanz negativ geladen wird.

Die Akzeptor-Umladungsniveaus sind durch $\varepsilon_D(q - 1/q) = E_g - \varepsilon_A(q/q - 1)$ mit Donator-Umladungsniveaus verknüpft

$$\varepsilon_D(q - 1/q) = \begin{cases} [E_{ges}(V_X^q) + qE_L] - [E_{ges}(V_X^{q-1}) + (q-1)E_L] & , \quad q = -1, 0 \\ E_g + [E_{ges}(V_X^q) + qE_V] - [E_{ges}(V_X^{q-1}) + (q-1)E_V] & , \quad q = +1, +2 \end{cases}. \quad (2.23)$$

Betrachtet man hier den Fall $q = 0$, so gibt $\varepsilon_D(-/0)$ die Energie an, die nötig ist, um ein Elektron von einer negativ geladenen Vakanz in das Leitungsband anzuregen und so die Vakanz in einen neutralen Ladungszustand zu überführen. Beide Größen $\varepsilon_A(0/-)$ und $\varepsilon_D(-/0)$ bezeichnen also die energetische Lage eines Umladungsniveaus ($0/-$) bzw. ($-/0$) innerhalb der Bandlücke, wobei $\varepsilon_A(q + 1/q)$ den Abstand vom Valenzbandmaximum angibt, und $\varepsilon_D(q - 1/q)$ den Abstand vom Leitungsbandminimum.

Die Lage der Niveaus ($q/q + 1$) erlaubt die Charakterisierung eines Defektes als Donator, Akzeptor, oder eine Mischung aus beidem. (i) Ein reiner Donator liegt vor, wenn sich das Niveau ($q/q + 1$) innerhalb der Bandlücke befindet, nicht jedoch das Niveau ($q - 1/q$). (ii) Es handelt sich um einen reinen Akzeptor, wenn ($q - 1/q$) in der Bandlücke liegt, aber nicht ($q/q + 1$). (iii) Es ist ein amphoterischer Defekt (d.h. er ist beides, Donator und Akzeptor), wenn beide Niveaus sich in der Bandlücke befinden.

Stellt eine der in dieser Arbeit untersuchten Vakanzen V_X^q einen amphoterischen Defekt dar, so beschreibt die energetische Distanz zwischen den beiden Umladungsniveaus $(q/q-1)$ und $(q+1/q)$ die Wechselwirkung unter den Elektronen, die die Defektzustände besetzen. Aufgrund der starken Lokalisation dieser Zustände kann diese Wechselwirkung durch ein effektives Coulomb-Integral, die sogenannte Hubbard Energie U , repräsentiert werden [59]. Es gilt

$$\begin{aligned} U &= \varepsilon_A(q/q-1) - \varepsilon_A(q+1/q) \\ &= E_{ges}(V_X^{q+1}) + E_{ges}(V_X^{q-1}) - 2E_{ges}(V_X^q). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Eine andere Interpretation des Parameters U erhält man, indem man die Gesamtenergie einer Vakanz V_X^q näherungsweise aufteilt in einen Beitrag der zweifach positiv geladenen Vakanz V_X^{++} , für die keiner der Vakanzzustände in der Bandlücke besetzt ist (siehe dazu den nächsten Abschnitt) und einen Beitrag der $n_q = 2 - q$ Elektronen, die Zustände innerhalb der Bandlücke besetzen. Man erhält so [60]

$$\begin{aligned} E_{ges}(V_X^q) &= E_{ges}(V_X^{++}) + n_q \varepsilon(n_q) - \frac{1}{2} n_q^2 U, \\ \varepsilon(n_q) &= \varepsilon(0) + n_q U, \end{aligned} \quad (2.25)$$

wobei $\frac{1}{2} n_q^2 U$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung repräsentiert, die in der Bandstrukturenergie $n_q \varepsilon(n_q)$ doppelt gezählt wurde. Das Einteilchen Vakanzniveau $\varepsilon(n_q)$ ist ebenfalls ladungsabhängig [61], außerdem erfüllt (2.25) das Janak-Theorem [62], d.h. $\varepsilon(n_q) = \partial E_{ges}(V_X^q) / \partial n_q$. Der Parameter U in (2.25) ist identisch mit dem Hubbard- U in (2.24), wie man sehen kann, wenn man für die Größen auf der rechten Seite von Gleichung (2.24) den Ausdruck (2.25) einsetzt.

Üblicherweise ist der Parameter U eine positive Größe ($U > 0$). Es gibt allerdings auch Situationen, in denen U negativ werden kann ($U < 0$). Dieses sogenannte Negative- U -Verhalten, bei dem es so scheint als wäre die Elektronenwechselwirkung anziehend statt abstoßend, kann durch strukturelle Änderungen der atomaren Struktur, wie sie bei einer Jahn-Teller-Verzerrung auftritt, verursacht werden. Ein Beispiel hierfür wird später behandelt werden.

2.5 Defektmolekül- und Tight-Binding-Modell

Wäre man in der Lage, eine einzelne Vakanz in einem ansonsten perfekten, unendlich ausgedehnten Kristall theoretisch zu behandeln, so erhielte man eine Reihe scharfer Energieniveaus in der ansonsten ungestörten Bandstruktur des Festkörpers. Diese Störstellenniveaus geben Auskunft darüber, in welcher Weise die Vakanz die elektronischen Eigenschaften des Materials beeinflusst, und es ist daher sehr wichtig, so genau wie möglich über die Lage solcher Niveaus Kenntnis zu haben. Der Idealfall einer einzelnen Vakanz in einem Kristall ist jedoch numerisch nicht umsetzbar. Man muß notwendigerweise eine

Näherung einführen. In dieser Arbeit besteht die Näherung in der Anwendung der Superzellenmethode (siehe Abschn. 2.1). Sie hat den Nachteil, daß in ihrem Rahmen immer eine künstliche Wechselwirkung (WW) zwischen Vakanzen, die sich in benachbarten Superzellen befinden, besteht. Diese WW nimmt zwar mit zunehmender Größe der Zellen ab, ist aber selbst für die größten von uns verwendbaren Zellen noch merklich und für manche Anwendungen nicht vernachlässigbar, wie noch detailliert dargestellt wird (siehe z.B. Abschnitt 5.1).

Bekanntlich verursacht diese Art Wechselwirkung eine Dispersion der mit den Vakanzen verknüpften Energieniveaus, d.h. aus ihnen werden Energiebänder. Aus dem Verlauf der Energiebänder kann man jedoch auf die ungefähre Lage der Niveaus im wechselwirkungsfreien Falle schließen, indem man den aus einem einfachen Tight-Binding-Modell resultierenden Bandverlauf $\epsilon_n(\mathbf{k})$ an die erhaltene Defekt-Bandstruktur fittet [63]. Dabei wird die Vakanz im Rahmen des sogenannten Defektmolekülmodells behandelt [53], welchem folgende Idee zugrunde liegt. Um ein Atom aus einem Gruppe-IV Halbleiter zu entfernen, sind die vier

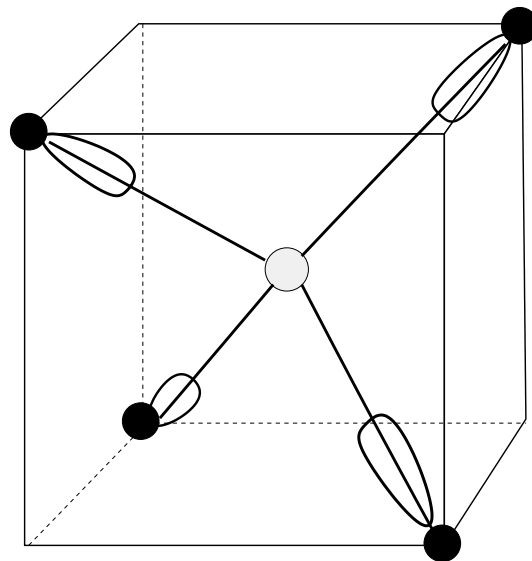


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer Vakanz im Defektmolekülmodell. Die schattierte Kugel stellt das entfernte Atom dar. Die schwarzen Kugeln repräsentieren die NN-Atome. Die von ihnen ausgehenden sp^3 -Hybride (hängende Bindungen) sind durch Hanteln angedeutet.

Bindungen zu den vier nächsten Nachbarn (NN) zu trennen. An jeder dieser Bindungen sind zwei Elektronen beteiligt. Jeweils eins wird zusammen mit dem Atom entfernt, das andere bleibt an einem der NN-Atome in einer hängenden Bindung (dangling bond) zurück. In Abb. 2.1 ist die Situation schematisch dargestellt. Die hängenden Bindungen sind die aus den s - und p -Wellenfunktionen der NN-Atome gebildeten sp^3 -Hybridorbitale $\phi_1 \dots \phi_4$ (hängende Bindungen). Sie zeigen von dem jeweiligen NN-Atom in Richtung der Vakanz und wechselwirken miteinander. Die Situation ist ähnlich der eines Moleküls, in dem mehrere an unterschiedlichen Orten lokalisierte Atomorbitale miteinander wechselwirken und durch Linearkombinationen delokalisierte Molekülorbitale bilden.

Die Art, wie die vier sp^3 -Orbitale ϕ_i miteinander zu Molekülorbitalen kombinieren, ist vollständig durch die Punktgruppensymmetrie des umgebenden Kristalls festgelegt und kann mit Hilfe der Gruppentheorie bestimmt werden. Die resultierenden Orbitale müssen sich nach einer der irreduziblen Darstellungen der Kristallpunktgruppe, z.B. im idealen Fall T_d , transformieren. So erhält man aus dem reduzierbaren Funktionensatz ϕ_i ein s -artiges

Molekülorbital

$$a_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4), \quad (2.26)$$

welches sich gemäß der irreduziblen Darstellung A_1 transformiert, und drei p -artige Molekülorbitale

$$\begin{aligned} t_{2x} &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \\ t_{2y} &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ t_{2z} &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \end{aligned} \quad (2.27)$$

welche die Transformationseigenschaften der irreduziblen Darstellung T_2 besitzen. Ihnen sind das Energieniveaus a_1 und die dreifach entarteten Niveaus t_2 zugeordnet (siehe Abb. 2.2). Diese symmetriangepaßten Funktionen bilden eine geeignete Basis für die Tight-Binding-Behandlung der Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung.

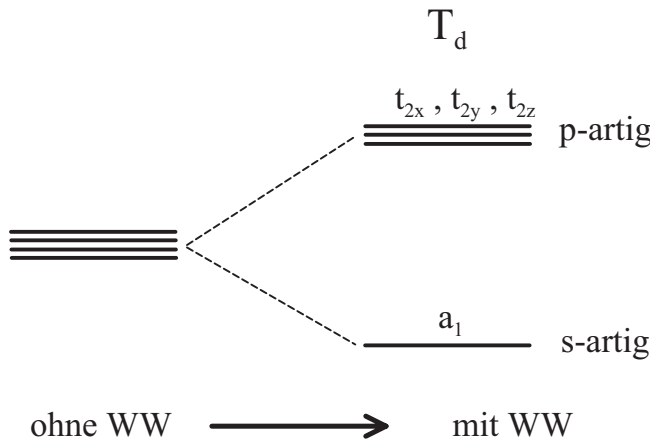


Abb. 2.2: Energieniveauschema vor (links) und nach (rechts) der Aufspaltung durch die Wirkung des Kristallfeldes.

Je nach Ladungszustand der Vakanz werden unterschiedlich viele Elektronen die (spinentarteten) Defektniveaus a_1 und t_2 besetzen. Im allgemeinen liegt das a_1 -Niveau irgendwo im Valenzband des Gruppe-IV-Halbleiters, wird also im Grundzustand immer mit zwei Elektronen (Spin-auf und Spin-ab) besetzt sein. Sind außer diesen keine weiteren Elektronen an der Vakanz lokalisiert, so hat man es mit einer zweifach positiv geladenen Vakanz

V^{2+} zu tun. Jedes weitere hinzukommende Elektron müßte einen der t_2 -Zustände besetzen. Dieser Zustand ist jedoch dreifach, mit Spin sogar sechsfach entartet (siehe Abb. 2.2). Der Grundzustand der Vakanzen V^q mit $q = +, 0, -, 2-$ wäre in T_d -Symmetrie also entartet. Darum ist zu vermuten, daß eine Symmetriereduzierung stattfindet. Beispielsweise könnte um die Vakanz herum eine Jahn-Teller-Verzerrung [64] auftreten, welche lokal die Symmetrie verringert und dadurch die Entartung aufhebt.

Für diese Arbeit wird insbesondere die Reduzierung von tetraedrischer T_d -Symmetrie zu tetragonalen D_{2d} -Symmetrie von Interesse sein. Sie hat zur Folge, daß eine der drei Raumrichtungen x, y, z nicht länger äquivalent zu den zwei anderen ist. Im weiteren wird angenommen, die ausgezeichnete Richtung sei die z -Richtung [001]. Als Konsequenz dieser Störung spaltet das dreifach (orbital) entartete t_2 -Niveau in ein b_2 -Niveau und ein zweifach

entartetes e -Niveau auf (siehe Abb. 2.3). Die entstehende Energiedifferenz zwischen diesen beiden Niveaus wird als Jahn-Teller-Aufspaltung Δ_{JT} bezeichnet, $\Delta_{JT} = \varepsilon_e - \varepsilon_{b_2}$.

Wir werden hier das Tight-Binding-Modell für D_{2d} -Symmetrie behandeln, da wir es später hauptsächlich mit dieser Situation zu tun haben werden. Der Slater-Koster-Hamiltonoperator $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ ($\alpha, \beta = a_1, t_{2x}, t_{2y}, t_{2z}$) kann mit Standardmethoden bestimmt werden [65, 66]. Wir haben uns dabei auf Wechselwirkungen zwischen benachbarten Vakanzen beschränkt (also ein

Nächstes-Nachbar-Modell), welche in einem einfach kubischen (sc) oder kubisch flächenzentrierten (fcc) Bravaisgitter angeordnet sind. Überlappungsintegrale zwischen Orbitalen, die an unterschiedlichen Vakanzen lokalisiert sind, wurden vernachlässigt, ebenso wie die Intravakanzen-Matrixelemente $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ für $\alpha \neq \beta$.

E_{ss}^j , E_{zz}^j , E_{pp}^j und E_{sp} ($j = \perp, \parallel$) sind die resultierenden Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen Orbitalen, die an benachbarten Vakanzen lokalisiert sind. Zum Beispiel repräsentiert E_{zz}^j die Wechselwirkung zwischen zwei t_{2z} -Orbitalen, die entweder innerhalb einer Ebene senkrecht zur z -Achse liegen ($j = \perp$), oder so angeordnet sind, daß ihre Verbindungslinie (oder der Vektor, der von der einen Vakanze zur anderen zeigt) eine nichtverschwindende Komponente parallel zur z -Achse aufweist. Der Index p bezeichnet eine der beiden äquivalenten Orbitale t_{2x} und t_{2y} , und s steht für das Orbital a_1 .

Im Falle einer fcc -Superzelle und für einen Wellenvektor $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{Na_0}\kappa(0, 0, 1)$ ($0 \leq \kappa \leq 1$) parallel zur Richtung der tetragonalen Störung erhält man schließlich durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators folgende Ausdrücke für die Defektbänder [67]

$$\begin{aligned}\varepsilon_e(\mathbf{k}) &= \varepsilon_p + \frac{1}{3}\Delta_{JT} + D, \\ \varepsilon_{b_2}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2}[A + B + \sqrt{(A - B)^2 + 4C^2}], \\ \varepsilon_{a_1}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2}[A + B - \sqrt{(A - B)^2 + 4C^2}],\end{aligned}\tag{2.28}$$

mit $A = \varepsilon_s + 4E_{ss}^\perp + 8E_{ss}^\parallel \cos(\pi\kappa)$, $B = \varepsilon_p - \frac{2}{3}\Delta_{JT} + 4E_{zz}^\perp + 8E_{zz}^\parallel \cos(\pi\kappa)$, $C = 16\sin(\pi\kappa)E_{sp}$ und $D = 4E_{pp}^\perp + 8E_{pp}^\parallel \cos(\pi\kappa)$. Bei Verwendung von sc -Superzellen gelangt man zu denselben Ausdrücken, nur müssen aufgrund der geänderten Anzahl und Verteilung der Nächste-Nachbar-Vakanzen die Matrixelemente E_{sp} und $E_{\alpha\alpha}^\parallel$ durch $\frac{1}{4}E_{sp}$, und $\frac{1}{4}E_{\alpha\alpha}^\parallel$ ersetzt werden. Hieran sieht man deutlich, daß vom Standpunkt der Vakanzen-Vakanzen-WW aus eine sc -Superzellen-Anordnung gegenüber einer ungefähr gleich großen fcc -Superzellen-Anordnung einen wichtigen Vorteil besitzt. Aufgrund der geringeren Anzahl von Nach-

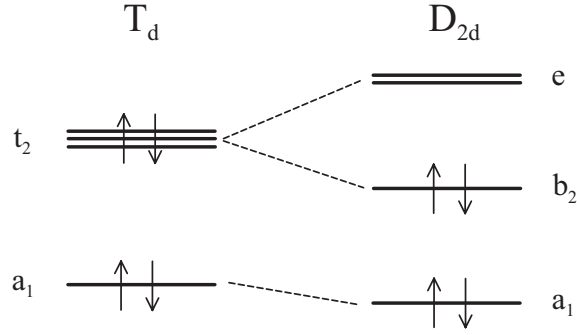


Abb. 2.3: Auswirkung eines Jahn-Teller-Effektes auf die Energieniveaus einer neutralen Vakanze in Gruppe-IV-Halbleitern.

barvakanzen kann man mit ihr ein System mit erheblich reduzierter Vakanz-Vakanz-WW modellieren. Dieser Umstand wird durch unsere numerischen Resultate auch tatsächlich bestätigt.

Im Grenzfall nicht-wechselwirkender Vakanzen, d.h. für sehr große Superzellen, verschwinden die Intervakanz-Matrixelemente und die Defektbänder werden zu den gesuchten Defektniveaus

$$\begin{aligned}\varepsilon_e &= \varepsilon_p + \frac{1}{3}\Delta_{JT}, \\ \varepsilon_{b_2} &= \varepsilon_p - \frac{2}{3}\Delta_{JT}, \\ \varepsilon_{a_1} &= \varepsilon_s,\end{aligned}\tag{2.29}$$

mit der Jahn-Teller-Aufspaltung Δ_{JT} .

Die angegebenen Resultate sind unter der Annahme abgeleitet worden, daß die betrachtete Vakanz aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung die reduzierte Symmetrie D_{2d} besitzt. Die korrespondierenden Ergebnisse für den Fall der vollen T_d -Symmetrie ergeben sich hieraus, indem man alle Molekülorbitale t_{2x}, t_{2y} und t_{2z} als äquivalent betrachtet (also $E_{zz}^j = E_{pp}^j$) und die Jahn-Teller-Aufspaltung $\Delta_{JT} = 0$ setzt. Damit wird in (2.29) $\varepsilon_{b_2} = \varepsilon_e = \varepsilon_p$, es taucht also wieder ein dreifach entartetes t_2 -Niveau mit $\varepsilon_{t_2} = \varepsilon_p$ auf.

Kapitel 3

Neutrale Vakanzen in Si, C und 3C-SiC

Gegenstand dieses Kapitels sind die neutralen Vakanzen in den kubischen Halbleitermaterialien Si, C und 3C-SiC. An ihrem Beispiel werden insbesondere eine Reihe von Konvergenztests durchgeführt, sowie die strukturellen Änderungen in der Umgebung einer Leerstelle untersucht. Für C und 3C-SiC liegen bisher kaum auf *first-principles* Methoden basierende Arbeiten vor [10, 68, 69, 70, 71]. Hingegen existiert über die Vakanz in Si ($V_{Si}:Si$) bereits eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten, welche mit semiempirischen Methoden [45, 72], aber auch mit *ab initio* Methoden [73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83] durchgeführt wurden. Auch experimentell ist $V_{Si}:Si$ intensiv untersucht worden, so daß inzwischen über ihre Eigenschaften vieles bekannt ist. So weiß man beispielsweise, daß sie tiefe Störniveaus innerhalb der Bandlücke induziert [84, 85], einem Jahn-Teller-Effekt unterliegt, der die atomare Symmetrie in der Umgebung der Vakanz zu D_{2d} reduziert [86, 3, 87], und eine Bildungsenergie von $E_f = 3.6 \pm 0.2$ eV besitzt [88, 89].

$V_{Si}:Si$ ist daher ein geeigneter Testfall für uns, um zu überprüfen, inwiefern wir mit den im 1. und 2. Kapitel vorgestellten Grundlagen und Methoden (nicht-normerhaltende Pseudopotentiale, Superzellenmethode, etc.) in der Lage sind, die bereits bekannten Eigenschaften dieser Vakanz zu reproduzieren. Andere *ab initio* Pseudopotential-Rechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Lokaldichteapproximation (LDA) erhalten für diese Vakanz relativ ähnliche Bildungsenergien innerhalb eines Intervalls von 3.6 bis 4.2 eV [74, 75, 76, 77, 78, 79]. In bezug auf die atomare Struktur variieren die Resultate aber erheblich, sowohl was die Größe der atomaren Verschiebungen betrifft, als auch bezüglich der Symmetrie, welche durch die symmetriereduzierende Jahn-Teller-Verzerrung in der Umgebung der Vakanz eingestellt wird. Offenbar ist es nicht trivial, aus theoretischen Untersuchungen zuverlässige Aussagen über Auftreten und Ausprägung eines Jahn-Teller-Effekts zu erhalten. Einige Gründe hierfür werden in diesem Kapitel diskutiert werden.

Auf Grundlage der im Si-Falle gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen können schließlich auch die entsprechenden Eigenschaften neutraler Vakanzen in den Materialien C und SiC bestimmt werden. Dabei wird insbesondere die Frage von Interesse sein, warum für $V_{Si}:Si$ und $V_C:SiC$ eine deutliche Jahn-Teller-Verzerrung auftritt, eine solche

hingegen für die Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ nicht beobachtet werden kann, weder experimentell, noch theoretisch. Sowohl $V_C:C$ als auch $V_{Si}:SiC$ bewahren in ihrer Umgebung die tetraedrische Symmetrie, jedenfalls innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der angewendeten experimentellen und theoretischen Methoden. Für die einfach negativ geladene Si-Vakanz in SiC ist kürzlich eine Erklärung für dieses Verhalten gegeben worden [90]. Offenbar spielt bei dieser Vakanz die Austauschwechselwirkung der lokalisierten Elektronen eine sehr große Rolle. Allgemein ist die Frage nach dem Grundzustand dieser Vakanzen in Abhängigkeit von ihrem Ladungszustand sehr komplex und wird zur Zeit noch kontrovers diskutiert. Dieses Thema wird später in Abschnitt 5.2 noch einmal gesondert aufgegriffen.

Das Kapitel 3 ist folgendermaßen gegliedert. Zunächst wird im ersten Abschnitt 3.1 über die bei den Rechnungen verwendeten numerischen Details informiert. Anschließend geben wir im Abschnitt 3.2 einige vorbereitende Erläuterungen und Definitionen zum Thema Gitterrelaxationen und Verzerrungen. In Abschnitt 3.3 wird dann am Beispiel der Si-Vakanz in Si der Einfluß der Superzellengröße und des \mathbf{k} -Punktsatzes auf die Ergebnisse untersucht. Schließlich werden in Abschnitt 3.4 die Ergebnisse für Si, C und SiC präsentiert.

3.1 Numerische Details

Durch die Anwendung sehr weicher nicht-normerhaltender Pseudopotentiale ist es möglich, bei der Darstellung der Einteilchen-Wellenfunktionen mit nur wenigen ebenen Wellen auszukommen (siehe Abschn. 1.2). Für Silizium und Siliziumkarbid haben wir einen Abschneidewert (cut-off) für die kinetische Energie von 180 eV (13.2 Ry) als ausreichend ermittelt, was ca. 100 ebenen Wellen pro Atom entspricht. Für Diamant-Modifikationen des Kohlenstoff genügt ein cut-off von 270 eV (19.8 Ry), d.h. ungefähr 55 ebene Wellen pro Atom. Mit dieser Wahl der Abschneideenergien konnten wir bei Testrechnungen die Gitterkonstanten der hier behandelten Materialien mit einer Genauigkeit von 1 % reproduzieren (siehe Tabelle 3.1), und die Kompressionsmoduli mit einer Genauigkeit von 6 % [38]. Darüberhinaus wurden weitere Rechnungen an einigen hexagonalen SiC-Polytypen durchgeführt, wobei konsistente Werte für die Gesamtenergiedifferenzen und auch für die extrem kleinen atomaren Relaxationen innerhalb der Einheitszellen erzielt wurden. Die resultierenden Gitterkonstanten und die unabhängigen atomaren Koordinaten stimmen gut mit experimentellen Werten überein [92].

Für einige Vakanzen sind Austauscheffekte, die zu einer Spinpolarisierung des Elektronensystems führen, von großer Bedeutung. Dadurch ist es notwendig, an Stelle der Lokale-

Material	a [Å]		E_g [eV]	
	LDA	EXP	LDA	EXP
Si	5.40	5.43	0.46	1.13
SiC	4.33	4.36	1.33	2.39
C	3.54	3.57	4.15	5.48

Tabelle 3.1: Experimentelle Werte (EXP) [91] und unsere Resultate (LDA) für die Gitterkonstanten a und Energiebandlücken E_g der idealen Kristalle.

Dichte-Approximation (LDA) die Lokale-Spindichte-Approximation (LSDA) zu verwenden (siehe Abschn. 1.1.3). Um Fehler zu vermeiden, die durch die Frozen-Core Näherung verursacht werden könnten, wurden bei der Generierung der Pseudopotentiale nichtlineare Rumpfkorrekturen zur Austausch-Korrelations Energie berücksichtigt [93]. Die Kohn-Sham Gleichungen (1.7) wurden mit einer bandweisen Minimierungsmethode [42, 43] oder mittels einer konjugierten Gradiententechnik [94, 42, 43] in Verbindung mit einer effizienten Broyden-Mischungsmethode [42, 43, 95, 96] gelöst. Die daraus resultierenden Kohn-Sham Eigenwerte werden von uns herangezogen, um die Bandstruktur des Festkörpers und die Defektniveaus zu interpretieren. Dazu ist zu sagen, daß durch die LDA die unbesetzten Zustände quantitativ nicht korrekt beschrieben werden. D.h., der Bandverlauf stimmt im allgemeinen zwar gut mit dem Experiment überein, der Abstand zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus wird aber meistens drastisch unterschätzt [55, 56]. In LDA oder LSDA sind die resultierenden Energiebandlücken daher viel kleiner als die experimentellen Werte, wie in Tabelle 3.1 deutlich zu sehen ist. Wir werden diese Unterschätzung der Gapenergien in LDA/LSDA später bei der Bestimmung der Vakanz-Bildungsenergien korrigieren.

3.2 Atomare Relaxationen und Verzerrungen

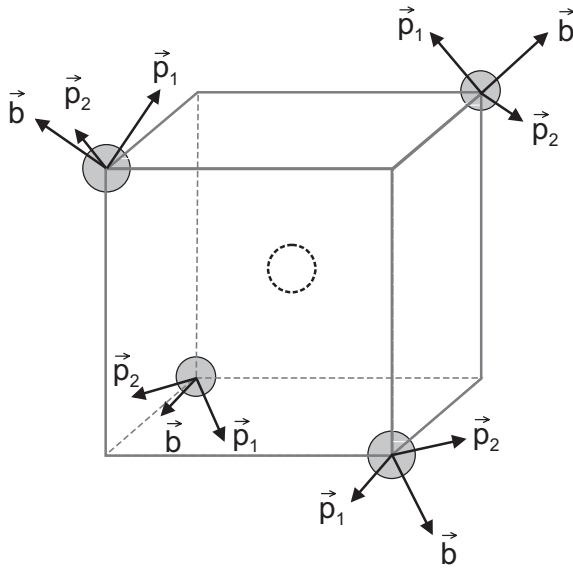


Abb. 3.1: Koordinatensysteme zur Darstellung der Relaxationen und Verzerrungen der vier Nächste-Nachbar Atome einer Vakanz. \mathbf{b} charakterisiert die breathing-Mode parallel zu einer der Raumdiagonalen $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ oder $[1\bar{1}\bar{1}]$. Die pairing-Mode \mathbf{p}_1 zeigt entlang $[\bar{1}\bar{2}2]$, $[112]$, $[1\bar{1}\bar{2}]$ oder $[\bar{1}12]$. Der Vektor \mathbf{p}_2 ist orthogonal zu den beiden anderen.

Durch das Entfernen eines Atoms von dessen Gitterplatz wird das Kräftegleichgewicht des Kristalls lokal gestört. Darum werden sich i.a. die umgebenden Atome in einem Relaxationsprozeß umordnen und so ein neues Gleichgewicht schaffen. Diesen Relaxationsprozeß charakterisieren wir durch Verschiebungen der vier Nächste-Nachbarn (NN) der Vakanz. Selbstverständlich werden in unseren Rechnungen die Relaxationen aller Atome in der Superzelle zugelassen, das prinzipielle Verhalten wird aber am Verhalten der NN-Atome deutlich gemacht. Um die Verschiebungen geeignet

darstellen zu können, ist es sinnvoll, dafür die in Abb. 3.1 gezeigten Koordinatensysteme zu verwenden [64, 97]. Für jedes der vier NN-Atome sind dort die Einheitsvektoren

dargestellt, bezüglich derer die Koordinaten b , p_1 und p_2 des jeweiligen Verschiebungsvektors angegeben sind. Je nachdem, welche dieser Koordinaten von Null verschieden sind, werden unterschiedliche Rekonstruktionsmoden beschrieben.

Findet der Relaxationsprozeß unter Beibehaltung der T_d -Symmetrie statt, so kann in der sogenannten *breathing*-Mode nur der Vektor \mathbf{b} von Null verschieden sein. In diesem Fall bewegen sich alle NN-Atome in gleicher Weise entlang der Verbindungslinie auf die Vakanz zu oder von ihr weg. Entsprechend unterscheidet man die Outward- und die Inward-Relaxation. Zur Beschreibung dieses Prozesses benötigt man nur einen Parameter b , welcher für alle vier NN-Atome gleich ist. Das prinzipielle Verhalten der NN-Atome ist in Abb. 3.2 nochmal verdeutlicht. Dort sieht man auch, was geschehen kann, wenn sich der gestörte Kristall bei Beibehaltung der T_d -Symmetrie in einem entarteten Grundzustand befindet, was für beinahe alle in dieser Arbeit betrachteten Vakanzen zutrifft. In solchen Fällen ist das Auftreten einer Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten [64]. Verzerrung bezeichnet in diesem Zusammenhang eine Relaxation der Atome, bei der die zugrundeliegende Symmetrie (hier T_d) reduziert wird, mit der Absicht, die Entartung des Grundzustandes aufzuheben und auf diese Weise Energie zu gewinnen. Der Energiegewinn resultiert aus der Aufspaltung des nur teilweise besetzten entarteten Energieniveaus, wobei ein vollständig besetztes, energetisch tieferliegendes Niveau und ein energetisch höherliegendes, unbesetztes Niveau entsteht (siehe Abschnitt 2.5 und insbesondere Abbildung 2.3). Andererseits wird ein solcher Prozeß von einem Verlust an elastischer Energie begleitet, denn die Symmetriereduzierung erfordert eine Verzerrung des Kristalls. Weil aber der Gewinn an elektronischer Energie linear in den auftretenden atomaren Verschiebungen ist, der Verlust an elastischer Energie hingegen quadratisch, wird für genügend kleine Verschiebungen der Gewinn den Verlust überwiegen. Sofern kein anderer Mechanismus überwiegt, wird daher bei entartetem Grundzustand immer ein Jahn-Teller-Effekt auftreten, sei er auch noch so gering.

Die resultierende reduzierte Symmetriegruppe muß eine Untergruppe der Symmetriegruppe des idealen Kristalls sein, in diesem Fall also eine Untergruppe von T_d . Darum kommen die Punktgruppen D_{2d} (mit 8 Symmetrioperationen) und C_{3v} (mit 6 Operationen) in Frage. Außerdem wäre theoretisch C_{2v} (nur 4 Symmetrioperationen) denkbar. Für die von uns betrachteten Ladungszustände ist es aber gar nicht notwendig, die Symmetrie bis hinunter zu C_{2v} zu reduzieren, weil das Ziel, die Entartung aufzuheben, für neutrale Vakanzen bereits mit den Gruppen D_{2d} und C_{3v} gelingt. Daher braucht die Gruppe C_{2v} hier nicht weiter betrachtet zu werden. Die mit den beiden Punktgruppen D_{2d} und C_{3v} verknüpften prinzipiellen atomare Verschiebungen sind ebenfalls beispielhaft in Abb. 3.2 erläutert. Im Falle der Symmetriegruppe D_{2d} bewegen sich jeweils zwei der vier Atome aufeinander zu und bilden Atompaare. Diese Art von Verzerrung kann mit den zwei Parametern b und p_1 beschrieben werden, welche für alle vier Atome gleich sind. Schwieriger ist die Situation für eine Verzerrung mit C_{3v} -Symmetrie. Zur Beschreibung der hierbei entstehenden atomaren Konfiguration sind mindestens vier Parameter notwendig, da sich

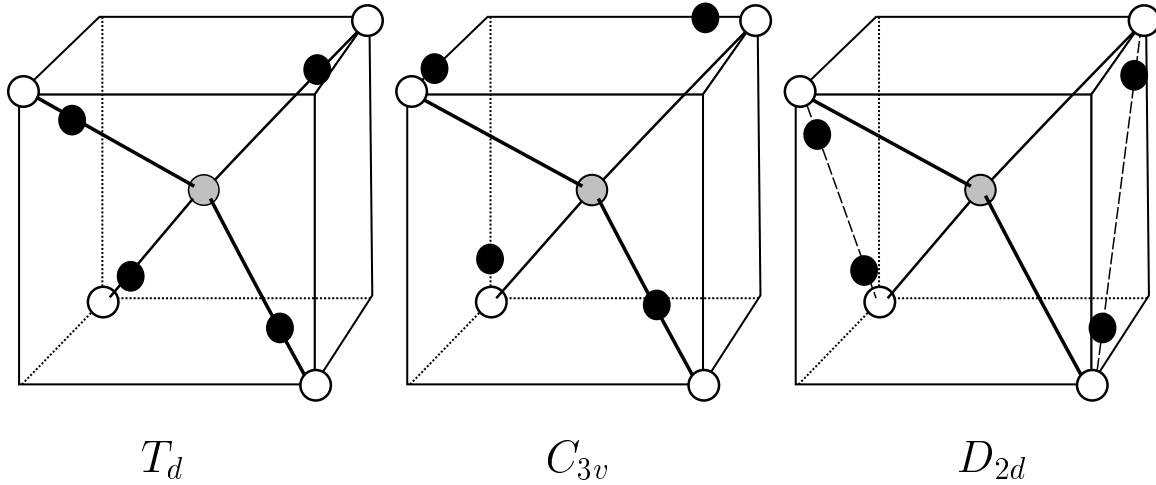


Abb. 3.2: Beispielhafte Darstellung der atomaren Verschiebungen, welche unter Beibehaltung der ursprünglichen Symmetrie (T_d), oder bei Auftreten einer symmetriereduzierenden Jahn-Teller-Verzerrung (D_{2d} und C_{3v}) stattfinden können. Die schattierte Kugel markiert den Ort der Vakanz, die weißen Kugeln bezeichnen die Positionen der NN-Atome im idealen Kristall, und die schwarzen Kugeln stellen die NN-Atome der Vakanz nach der Relaxation bzw. Verzerrung des Kristalls dar.

eins der vier Atome direkt auf die Vakanz zu oder von ihr weg bewegt (was durch einen *breathing*-Mode Parameter b' beschreibbar ist), während die anderen drei NN-Atome sich entlang der Würfelkanten verschieben (wofür drei weitere Parameter b , p_1 und p_2 anfallen würden).

Die Aufhebung der Entartung, welche durch die Symmetriereduzierung von T_d zu C_{3v} oder D_{2d} erreicht wird, läßt sich im Einteilchenbild leicht darstellen (siehe auch Absch. 2.5). Für neutrale Vakanzen mit T_d -Symmetrie ist das insgesamt sechsfach entartete t_2 Niveau (Spinentartung + orbitale Entartung) mit zwei Elektronen besetzt. Bei einer Symmetriereduzierung zu C_{3v} oder D_{2d} spaltet dieses Niveau in ein zweifach spinentartetes, vollständig besetztes und ein vierfach entartetes, nicht besetztes Niveau auf, womit in beiden Fällen die Entartung aufgehoben ist. In D_{2d} (C_{3v}) ist das einfache Niveau ein b_2 (a_1) Niveau, während das vierfach entartete Niveau in beiden Fällen ein e -Niveau ist.

3.3 Einfluß der Superzelle und der k-Punkte

Um den Einfluß der Superzellengröße auf die Ergebnisse abzuschätzen, haben wir die Vakanz in Silizium mit fünf verschiedenen Zellgrößen berechnet und die Resultate verglichen. Es handelt sich um *fcc* Superzellen mit $N_{cell}=16$, 54 und 128 Atomen, sowie um *sc* Superzellen mit $N_{cell}=64$ und 216 Atomen (siehe Absch. 2.1).

In einem ersten Schritt haben wir anhand der Dispersion der defektinduzierten Energiebänder die Stärke der Vakanz-Vakanz Wechselwirkung abzuschätzen versucht. Dazu wurden die Defektbänder entlang der ΓX Richtung in der BZ für die drei *fcc*-Superzellen bestimmt, wobei die T_d Symmetrie des idealen Si-Kristalls beibehalten wurde. Um hierbei

diejenigen Zustände zu identifizieren, welche mit der Vakanz verknüpft sind, haben wir die Dichte aller Einteilchen-Wellenfunktionen $|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ bezüglich ihrer Lokalisation am Ort der Vakanz untersucht und so die lokalisierten Vakanzzustände von den ausgebreiteten Kristallzuständen unterschieden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die durchgezogenen Linien entsprechen den Vakanzbändern mit a_1 und t_2 Symmetrie. Das a_1 -Band liegt vollständig innerhalb des Valenzbandes. Das entartete t_2 -Band liegt im Bereich der Bandlücke und spaltet (ohne Spin) entlang ΓX aufgrund der Vakanz-Vakanz Wechselwirkung in ein tieferliegendes nicht-entartetes Band und ein höherliegendes zweifach-entartetes Band auf. Das tiefere Band ist voll besetzt, das höhere unbesetzt.

An die Vakanzbänder in Abbildung 3.3 haben wir die Tight-Binding-Resultate (2.28) angefügt. Die daraus resultierenden Intra- und Intervakanz

N_{cell}	ε_s	ε_p	E_{ss}	E_{zz}	E_{pp}	E_{sp}
128	-0.951	0.175	0.063	-0.028, 0.045	0.045, 0.009	0.009
54	-1.127	0.103	0.068	-0.056, 0.084	0.084, 0.014	0.041
16	-1.620	0.185	0.084	-0.060, 0.176	0.176, 0.058	0.098

Tabelle 3.2: Intra- und Intervakanz Tight-Binding-Parameter für fcc Superzellen mit $N_{cell}=128, 54$ und 16 Atomen. Wo zwei Werte angegeben sind, steht der erste für $j = \perp$, der zweite für $j = \parallel$ (siehe Gl. (2.28)). Das VBM dient als Energienullpunkt. Alle Werte in eV.

TB-Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Wie man sieht, liegt das t_2 Niveau $\varepsilon_{t_2} = \varepsilon_p$ in der unteren Hälfte der Bandlücke und zeigt eine relativ geringe Abhängigkeit von der Größe der Superzelle. Für die größte Zelle mit 128 Atomen hat es eine Energie von $\varepsilon_{t_2} = 0.38E_g$. Im Gegensatz dazu zeigt das a_1 -Niveau $\varepsilon_{a_1} = \varepsilon_s$ eine sehr starke Variation mit der Zellengröße und nähert sich von unten her zunehmend dem Valenzbandmaximum (VBM).

Die Wechselwirkungsparameter $E_{\alpha\beta}$ werden mit zunehmender Superzellengröße N_{cell} monoton kleiner, sind aber auch für die größte hier betrachtete Zelle mit 128 Atomen noch in der Größenordnung von einigen Zehn Millielektronenvolt. Beispielsweise zeigt das tieferliegende t_2 -Band in dieser Zelle immer noch eine Dispersion von ca. 0.7 eV und ist damit breiter als das DFT-LDA-Energiegap mit $E_g = 0.46$ eV. Das Band besitzt jedoch einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Valenzbandoberkante und liegt daher, trotz der beträchtlichen Dispersion, fast gänzlich innerhalb der Bandlücke.

Diese Eigenschaft, daß das t_2 -artige Energieband praktisch kaum mit dem Valenzband oder dem Leitungsband überlappt, ist eine notwendige Bedingung dafür, das Auftreten eines Jahn-Teller-Effektes überhaupt untersuchen zu können. Nur so kann eine realistische Besetzung der Zustände mit Elektronen gewährleistet werden. Schaut man sich dagegen in Abb. 3.3 die Situation für Superzellen mit 16 Atomen an, so ist klar, daß beispielsweise bei Γ -Punktsrechnungen Leitungsbandzustände an Stelle von Vakanzzuständen besetzt würden. In diesem Falle wäre es unmöglich, die Entartung des t_2 -Niveaus aufzuheben, da dieses Niveau unbesetzt bliebe und daher keine treibenden Kräfte für seine Aufspaltung

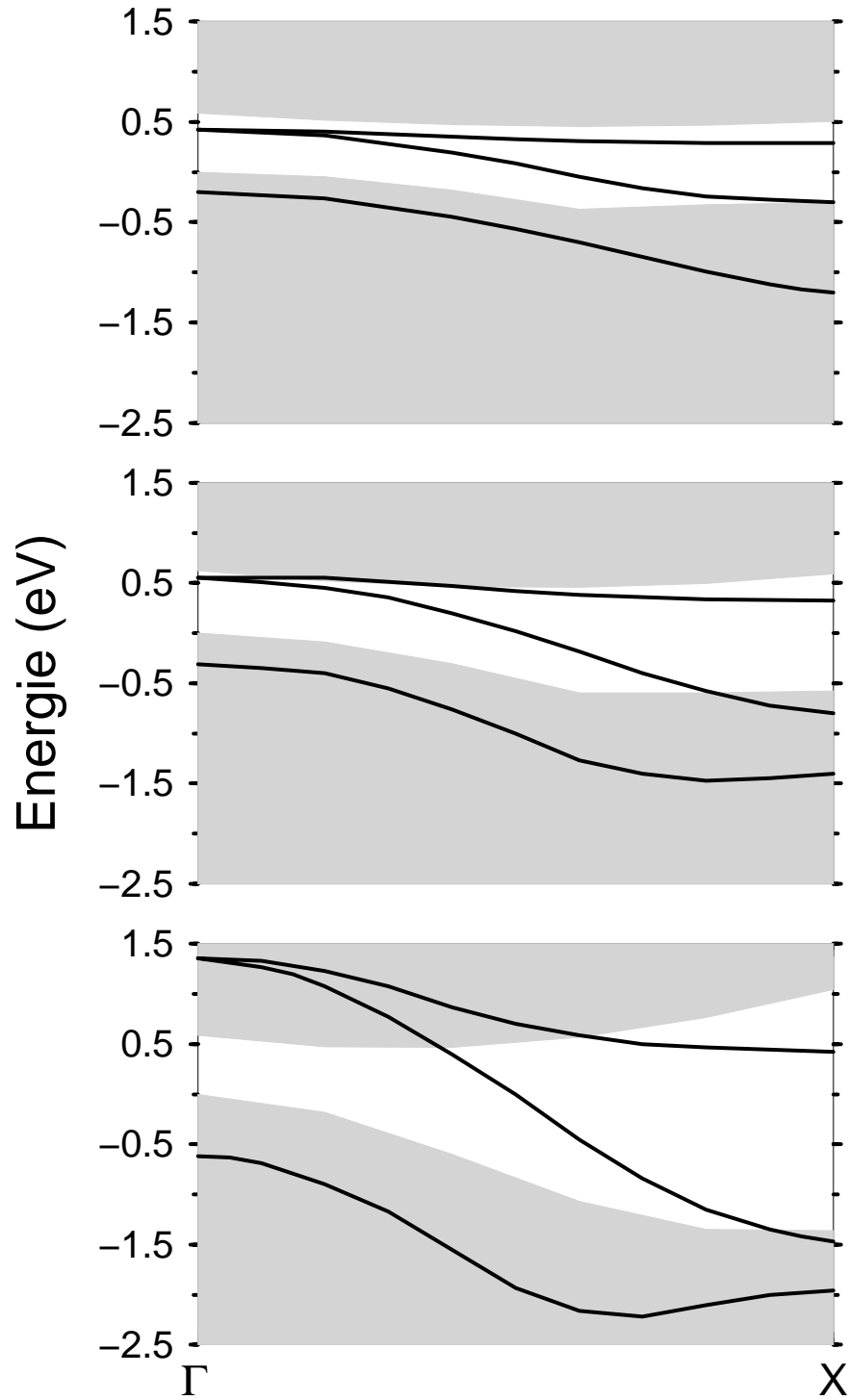


Abb. 3.3: Defektbänder entlang der Hochsymmetrierichtung ΓX für drei verschiedene *fcc* Superzellgrößen. 16 Atome (unteres Bild), 54 Atome (mittleres Bild) und 128 Atome (oberes Bild). Die schattierten Regionen stellen die projizierte DFT-LDA Bandstruktur des idealen Kristalls dar.

vorhanden wären. Ähnliches gilt auch für die 54-atomige Zelle, so daß der Jahn-Teller-Effekt mit Hilfe eines *fcc*-Superzellengitters erst ab $N_{cell}=128$ sichtbar wird, wie später noch gezeigt wird.

Verwendet man hingegen ein *sc*-Gitter, so kann die geforderte Bedingung schon ab einer Zellengröße mit $N_{cell}=64$ erfüllt werden, wie man anhand der Abbildung 3.4 erkennen kann. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß für ein *sc*-Gitter die Anzahl der Nächsten-Nachbar-Vakanzen nur halb so groß ist wie im Falle eines *fcc* Gitters. Wie bereits in Abschnitt 2.5 gezeigt wurde, wird dadurch die Auswirkung der Vakanzen-Vakanzen Wechselwirkung erheblich reduziert. Entsprechend ist unter diesem Gesichtspunkt eine *sc*-Anordnung von Superzellen gegenüber einer *fcc*-Anordnung vorzuziehen.

Die korrekte Besetzung der Vakanzzustände mit Elektronen ist also bereits mit einer 64-atomigen *sc*-Zelle gewährleistet. Konsequenterweise erhalten wir mit dieser Zelle auch ein Energieminimum für eine atomare Konfiguration mit D_{2d} -Symmetrie. Allerdings zeigt sich, daß diese symmetriereduzierte D_{2d} -Konfiguration gegenüber der T_d -Konfiguration energetisch ungünstiger ist. Deshalb können wir zwar mit einer 64-atomigen *sc*-Zelle den Jahn-Teller-Effekt auflösen, erhalten jedoch noch nicht die richtige energetische Reihenfolge. Dieser

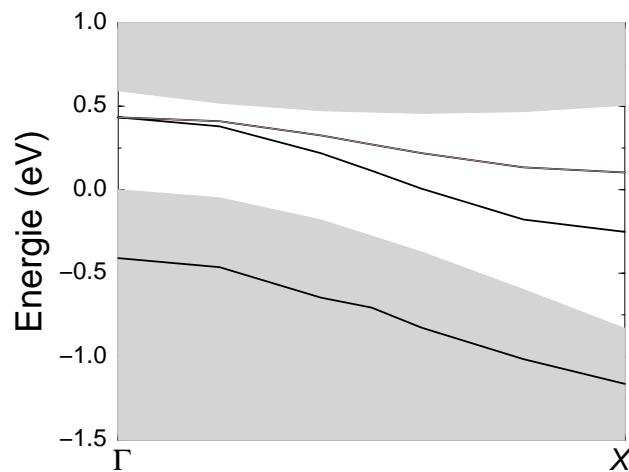


Abb. 3.4: Vakanzeninduzierte Energiebänder a_1 und t_2 entlang der Hochsymmetrierichtung ΓX für eine 64-atomige *sc*-Superzelle.

Umstand hat mit einem anderen Phänomen zu tun, welches ebenfalls von der Größe der verwendeten Superzelle abhängt. Wie bereits erwähnt, wird eine Jahn-Teller-Verzerrung nicht nur von einem Gewinn an elektronischer Energie begleitet. Die notwendige lokale Verformung des Kristalls verursacht auch einen Verlust an elastischer Energie. Das dazugehörige Verspannungsfeld kann sehr langreichweitig sein und erfordert dementsprechend große Superzellen, um in den Rechnungen in realistischer Weise berücksichtigt zu werden. Wählt man die Superzelle zu klein, so haben die Atome in der Umgebung der Vakanzen nicht genügend Spielraum für die Verschiebungen. Genau gesagt steht dazu nur die Hälfte des Abstandes bis zur nächsten Vakanzen zur Verfügung. Fällt dieser Abstand zu gering aus, induzieren die periodischen Randbedingungen starke lokale Verspannungen, welche die Energiebilanz zu Ungunsten der Jahn-Teller-Verzerrung ausfallen lassen können. Dieser Effekt scheint im Falle einer 64-atomigen *sc*-Zelle aufzutreten. Vergrößert man nämlich die Zelle, indem man eine 128-atomige *fcc*- oder gar eine 216-atomige *sc*-Zelle verwendet,

so erhält man die richtige energetische Ordnung.

Um zuverlässige numerische Ergebnisse zu erhalten, muß natürlich auch der **k**-Punktsatz für die BZ-Integration sorgfältig gewählt werden. Er bestimmt zum großen Teil die Genauigkeit der resultierenden Gesamtenergien und damit auch die Genauigkeit der aus den Gesamtenergien errechneten Bildungsenergien der Vakanzen (siehe Abschnitt 2.3). Außerdem werden auch die atomaren Verschiebungen von der Wahl der **k**-Punkte abhängen, weil wir die wirkenden Kräfte mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems [98, 99] bestimmen.

N_{cell}	k -Punktsatz	T_d	D_{2d}	C_{3v}
216	(1,1,1) MP	3.613 (1)	3.246 (1)	3.615 (1)
	(2,2,2) MP	3.698 (1)	3.503 (1)	– (2)
128	2B	3.586 (2)	3.568 (2)	3.587 (2)
	(1,1,1) MP	3.292 (1)	3.086 (1)	3.292 (1)
	(2,2,2) MP	3.573 (2)	3.570 (3)	3.573 (5)
64	2B	3.556 (2)	3.551 (2)	3.559 (2)
	(2,2,2) MP	3.376 (1)	3.376 (1)	3.377 (2)
	(3,3,3) MP	3.566 (4)	3.602 (6)	3.567 (6)
54	2B	3.416 (2)	3.415 (2)	3.417 (2)
	(2,2,2) MP	3.040 (2)	3.041 (3)	3.041 (5)
	(3,3,3) MP	3.313 (4)	3.313 (6)	3.313 (6)
16	(4,4,4) MP	3.068 (10)	3.069 (20)	3.069 (30)

Tabelle 3.3: Bildungsenergie E_f (in eV) der neutralen Vakanzen in Si, berechnet für *sc* und *fcc* Superzellen mit (N_{cell}) Atomen, drei unterschiedlichen Punktgruppensymmetrien T_d , D_{2d} und C_{3v} , und verschiedenen **k**-Punktsätzen. Hinter den Werten für die Bildungsenergien ist in Klammern die Anzahl der **k**-Punkte in der IBZ angegeben

Für die Si-Vakanz in Si haben wir mit den in Abschnitt 2.2 eingeführten verschiedenen **k**-Punktsätzen und mit 54-, 64-, 128- und 216-atomigen Superzellen die Bildungsenergie (2.21) und die atomaren Verschiebungen berechnet. Dabei wurden neben der ursprünglichen T_d -Symmetrie des Kristalls auch die Untergruppen D_{2d} und C_{3v} berücksichtigt, da diese als Kandidaten für eine Symmetriereduzierung am wahrscheinlichsten sind.

Praktisch wurde dabei so vorgegangen, daß wir zunächst eine Startkonfiguration der Atome vorgegeben haben, womit natürlich auch die Symmetrie festgelegt ist, und anschließend die Atome unter Beibehaltung dieser Symmetrie relaxieren ließen. Eine so gefundene atomare Konfiguration stellt definitionsgemäß ein Energieminimum auf der Born-Oppenheimer-Gesamtenergiefläche dar. Um das absolute Energieminimum zu finden, haben wir diese Prozedur für eine Vielzahl von Startkonfigurationen wiederholt und so einen möglichst großen Bereich der Energiefläche untersucht. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 dargestellt. Die in Tab. 3.4 aufgelisteten atomaren Verschiebungen sind mittels der in Abschnitt 3.2 definierten *breathing*- und *pairing*-Mode Parameter b , p_1 und p_2 quantifiziert. Für die C_{3v} -Symmetrie haben wir uns hierbei allerdings auf die Angabe der zwei *breathing* Parameter b und b' beschränkt. In keinem Fall konnten wir ein Energieminimum für eine Struktur mit dieser Symmetrie finden. Entsprechend sind die *pairing* Parameter p_1 und p_2 im Rahmen der numerischen Genauigkeit vernachlässig-

bar klein, und aus demselben Grund sind auch die Parameter b und b' in Tabelle 3.4 nahezu identisch. Die auftretende Abweichung zwischen ihnen kann als ein Maß für die Genauigkeit betrachtet werden, mit der wir in der Lage sind, die Verschiebungen zu bestimmen.

Für die kleinste der hier verwendeten Zellen, eine *fcc*-Zelle mit 54 Atomen, ist das Auftreten einer Jahn-Teller-Verzerrung nicht nachweisbar. Die Atome relaxieren trotz unterschiedlicher Startkonfigurationen und Startsymmetrien immer wieder in dasselbe Energieminimum, welches einer Konfiguration mit T_d -Symmetrie entspricht. Dies sieht man daran, daß sowohl die Bildungsenergien in Tabelle 3.3, als auch die atomaren Positionen der NN-Atome in Tabelle 3.4 für alle drei Symmetrien im Rahmen der rechnerischen Genauigkeit identisch sind. Dieses Ergebnis ist unabhängig vom verwendeten **k**-Punktsatz.

Für die 64-atomige *sc*-Zelle ändern sich die Ergebnisse quantitativ und auch qualitativ erheblich. Sowohl die Bildungsenergien als auch die atomaren Verschiebungen werden größer und erreichen bereits nahezu die Werte der 128-atomigen Zelle. Für den $(3 \times 3 \times 3)$ MP-Satz erhalten wir auf der Born-Oppenheimer- Energiefläche erstmals ein Minimum mit D_{2d} -Symmetrie. Allerdings ist dieses Minimum für die 64-atomige Zelle energetisch noch ungünstiger als das T_d -Minimum. Ein Minimum mit C_{3v} -Symmetrie tritt auch in dieser Zelle nicht auf.

N_{cell}	k -Punktsatz	T_d	D_{2d}		C_{3v}	
		b	b	p_1	b	b'
216	(1,1,1) MP	-9.7	-16.0	11.4	-9.6	-9.7
	(2,2,2) MP	-12.8	-16.0	11.5	—	—
128	2B	-10.1	-13.7	11.0	-10.0	-10.3
	(1,1,1) MP	-3.3	-11.9	11.8	-3.2	-3.5
	(2,2,2) MP	-10.5	-13.6	10.1	-10.3	-10.9
64	2B	-9.4	-9.7	0.8	-9.2	-9.7
	(2,2,2) MP	-10.6	-10.8	0.1	-9.4	-10.3
	(3,3,3) MP	-9.5	-11.8	6.7	-9.1	-10.1
54	2B	-6.3	-6.4	0.2	-6.1	-6.9
	(2,2,2) MP	-6.5	-6.5	0.0	-5.1	-9.9
	(3,3,3) MP	-6.5	-6.5	0.0	-5.8	-8.6
16	(4,4,4) MP	-2.0	-2.0	0.0	-4.3	4.8

Tabelle 3.4: Atomare Verschiebungen (in % der Bindungslänge) der NN-Atome in Abhängigkeit von der Größe der Superzelle, dem **k**-Punktsatz und der lokalen Symmetrie. Bezüglich der Definition der verwendeten Verschiebungsparameter b und p_1 siehe Abschnitt 3.2.

Erst mit der 128-atomigen *fcc*-Superzelle erhalten wir energetisch die korrekte Reihenfolge (verglichen mit dem Experiment). Aber abgesehen von diesem natürlich sehr wichtigen qualitativen Unterschied sind quantitativ die Werte für die Bildungsenergie und die atomaren Verschiebungen nicht wesentlich anders als die, welche wir bereits mit der erheblich kleineren 64-atomigen *sc*-Zelle erhalten haben. Scheinbar ist die Anzahl der NN-Vakanzen, welche für *sc*-Zellen nur halb so groß ist wie für *fcc*-Zellen, tatsächlich von erheblichem Einfluß. Auch in der 128-atomigen Zelle läßt sich bei uns kein C_{3v} -Minimum finden.

Geht man noch einen Schritt weiter und verwendet die nächstgrößere *sc*-Superzelle mit

216 Atomen, so ändern sich die Resultate quantitativ noch einmal recht deutlich. Die atomaren Verschiebungen nehmen weiter zu und der Energieunterschied zwischen T_d und D_{2d} spricht nun mit 0.2 eV klar zugunsten der reduzierten D_{2d} -Symmetrie. Weil es uns nicht möglich war, in dieser Zelle mehr als einen \mathbf{k} -Punkt zu rechnen, konnte für den $(2 \times 2 \times 2)$ MP \mathbf{k} -Punktesatz die C_{3v} -Symmetrie nicht untersucht werden.

Die Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten \mathbf{k} -Punktesatz ist für die verschiedenen Größen sehr unterschiedlich. Die atomaren Verschiebungen sind nahezu unabhängig davon, die Bildungsenergie der Vakanz E_f variiert hingegen in dieser Hinsicht sehr stark. Vor allem unter den MP-Punktesätzen sind die Energien deutlich verschieden. Mit zunehmender Dichte der MP-Punkte in der BZ nimmt die Vakanz-Bildungsenergie in allen Fällen zu. Interessant ist hierbei, daß die Energien, die wir mit Hilfe der zwei Baldereschi-Punkte 2B erhalten, fast identisch sind mit den Energien des jeweils dichtesten MP-Punktegitters. Da man davon ausgehen kann, daß diese dichten MP-Gitter die \mathbf{k} -Raum Integration am genauesten approximieren, sind die mit diesen Punkten erhaltenen Werte für uns die Referenzwerte. Offenbar besitzen also die zwei Baldereschi-Punkte, welche von uns so konstruiert wurden, daß sie für die Symmetrien T_d , D_{2d} und C_{3v} gleichzeitig anwendbar sind, tatsächlich für alle diese Punktgruppen simultan gute Mittelwerteigenschaften. Sie stellen daher eine vernünftige Alternative zu den numerisch wesentlich aufwendigeren MP-Punkten dar, insbesondere wenn man bedenkt, daß der numerische Aufwand proportional zur Anzahl der \mathbf{k} -Punkte in der IBZ zunimmt, und diese Anzahl für die MP-Punkte bei niedriger Symmetrie recht groß sein kann (vergleiche Tabelle 3.3). Darüberhinaus ergab sich in unseren Rechnungen mit den 2B-Punkten in der 128-atomigen Zelle erstmals ein relativ deutlicher Energieunterschied zugunsten der symmetriereduzierten D_{2d} -Konfiguration von immerhin 0.018 eV, wohingegen der Unterschied für den MP-Satz $(2 \times 2 \times 2)$ von 0.003 eV noch äußerst gering ausfällt. Man könnte meinen, daß in dieser Hinsicht der MP-Satz $(1 \times 1 \times 1)$ noch geeigneter ist als die Punkte 2B, da er eine noch erheblich größere Differenz von immerhin 0.21 eV ergibt. Jedoch verbirgt sich hinter diesem Punktesatz "nur" der Γ -Punkt, welcher unserer Meinung nach kaum für die \mathbf{k} -Raumintegration geeignet ist, da er als Hochsymmetriepunkt natürlich nur extremale Eigenschaften und keine Mittelwerteigenschaften besitzt. Dies wird besonders darin deutlich, daß mit dem Γ -Punkt durchgeführte Rechnungen in der großen Superzelle mit 128 Atomen eine von den akkurateren \mathbf{k} -Sätzen erheblich abweichende Bildungsenergie ergeben und die atomaren Verschiebungen teilweise erheblich unterschätzen. Auch andere Untersuchungen haben die relativ schlechten Konvergenzeigenschaften von Γ -Punkt-Rechnungen belegt. Offenbar sind mit ihm erst auf Grundlage sehr großer Superzellen zuverlässige Resultate zu erwarten [100]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß andererseits die Γ -Punkt-Resultate für die größte von uns verwendete Zellen mit 216 Atomen schon sehr nahe an den akkurateren Resultaten liegen. Die Brillouinzone dieser Zelle ist offenbar bereits klein genug, um die Dispersion der Energiebänder so weit zu reduzieren, daß auch der Γ -Punkt als Integrationspunkt vernünftige Resultate liefert.

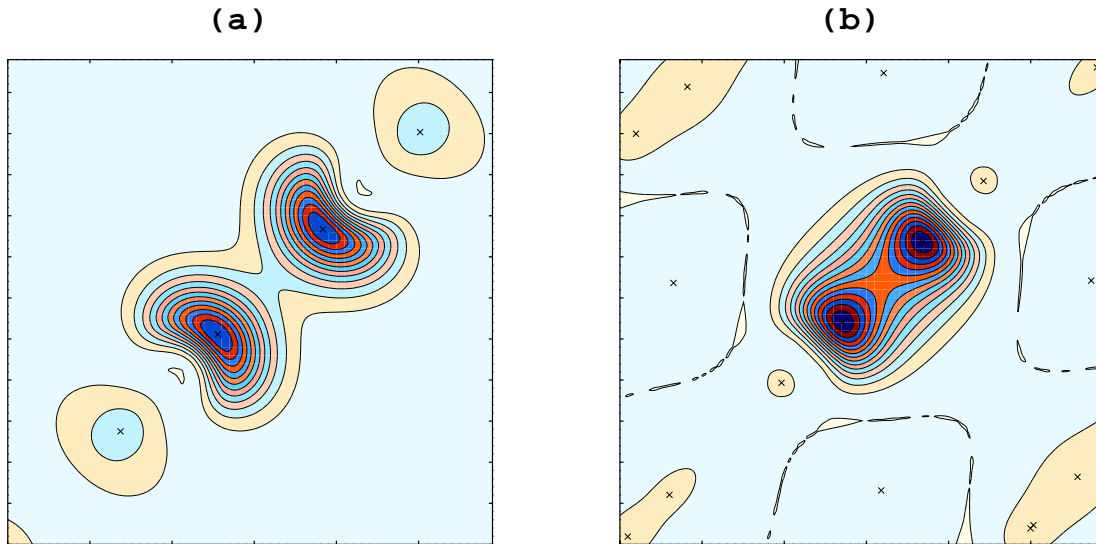


Abb. 3.5: Höhenlinienplot des Quadrats der Wellenfunktionen t_2 bzw. b_2 am Γ -Punkt, dargestellt für eine Ebene senkrecht zur $[001]$ Richtung, welche die zwei gepaarten NN-Atome der Vakanz in Si enthält. a) T_d -Symmetrie. b) D_{2d} -Symmetrie.

Zusammengefaßt ergibt sich, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [86, 3, 87, 88, 89] und anderen konvergierten Rechnungen [76, 78, 79, 82, 83], folgendes Bild für die neutrale Si-Vakanz. Mit festgehaltener T_d -Symmetrie beobachten wir eine *breathing*-Mode Relaxation der vier Atome, welche die Leerstelle umgeben. Es ist eine Inward-Relaxation, d.h. die Atome bewegen sich auf die Vakanz zu, ein Ergebnis, welches auch die meisten anderen neueren *ab initio* Rechnungen herausbekommen. Für unsere größte Zelle mit 216 Atomen erhalten wir einen Betrag des *breathing*-Parameters b von 12.8% der Si-Si Bindungslänge. Mit abnehmender Zellengröße werden die NN-Verschiebungen erheblich kleiner, bis hinunter zu 2% für die 16-atomige Zelle. Dieser Trend ist in guter Übereinstimmung mit anderen Resultaten von 10.0% (64 Atome) [77] und 12.6% (128 Atome) [79], sowie 2.8% (32 Atome, *bcc*-Zelle) [74]. Das frühere Ergebnis einer Outward-Relaxation [73] ist vermutlich auf die Verwendung des Γ -Punkts zurückzuführen.

Für die größte Superzelle erhalten wir ein absolutes Minimum auf der Gesamtenergiefläche für eine atomare Struktur mit D_{2d} -Symmetrie. Dieses Resultat wird sowohl experimentell [3] als auch durch andere theoretische Arbeiten bestätigt [76, 78, 79, 82, 83]. Der Parameter b ist mit 16% (≈ 0.4 Å) sogar noch ausgeprägter als für die T_d -Konfiguration. Zusätzlich verschieben sich jeweils zwei der vier NN-Atome aufeinander zu und formieren sich zu Atompaaren, wobei eine *pairing*-Mode von nahezu 12% resultiert, was für Si ungefähr 0.3 Å entspricht. Diese Paarung von Atomen, welche in Abbildung 3.2 prinzipiell dargestellt ist, kann man für die Si-Vakanz in der 128-atomigen Zelle deutlich anhand der Abbildung 3.5 erkennen. Sie zeigt das Quadrat der Wellenfunktion $|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ des höchsten besetzten Zustandes für $\mathbf{k} = \Gamma$, wobei in (a) die T_d -Symmetrie festgehalten

Vakanz	Sym	N_{cell}	E_f	b	p_1
$V_{Si}:Si$	D_{2d}	128	3.57 (3.57)	-0.32 (-13.6)	0.24 (10.1)
		216	3.50 (3.50)	-0.37 (-16.0)	0.27 (11.5)
$V_C:SiC$	D_{2d}	64	6.31 (6.31)	-0.05 (-2.6)	0.19 (10.0)
		216	6.22 (6.22)	-0.05 (-2.8)	0.20 (10.6)
$V_{Si}:SiC$	T_d	64	6.15 (5.90)	0.18 (9.4)	0 (0)
		216	6.43 (6.19)	0.17 (9.2)	0 (0)
$V_C:C$	T_d	64	6.97 (6.65)	0.11 (7.3)	0 (0)
		128	6.97 (6.65)	0.12 (7.6)	0 (0)

Tabelle 3.5: Symmetrie des Grundzustandes (Sym), Bildungsenergie E_f (in eV) und atomare Verschiebungen b und p_1 der NN-Atome (in Å und in % der Bindungslänge (in Klammern)). N_{cell} gibt die Anzahl Atome der jeweiligen Superzelle an. Im Falle des SiC wurden die chemischen Potentiale μ_{Si} und μ_C in (2.15) entsprechend $\mu_{Si}=\mu_C=\frac{1}{2}\mu_{SiC}^{bulk}$ gewählt. Der in Klammern stehende zweite Wert von E_f ist in LSDA berechnet worden.

wurde, während in (b) die Symmetrie zu D_{2d} reduziert ist. Die Tendenz der lokalisierten hängenden Bindungen, miteinander überlappen zu wollen, ist bereits in (a) zu erkennen, und entsprechend verschieben sich nach Aufhebung der Symmetriestreiktion die zwei Atome aufeinander zu und bilden eine dimerartige Bindung aus, wie in (b) klar zu sehen ist. Die Distanz zwischen diesen Atomen ist mit 2.90 Å deutlich geringer als der ideale Zweitnächste-Nachbar-Abstand von 3.82 Å.

3.4 Ergebnisse

Ähnliche Konvergenztests wie die im vorherigen Abschnitt für die Vakanz in Si ($V_{Si}:Si$) dargestellten haben, wir auch für die Vakanzen in C ($V_C:C$) und SiC ($V_{Si}:SiC$, $V_C:SiC$) durchgeführt. Für diese Materialien erhalten wir bereits mit einer 64-atomigen Superzelle gut auskonvergierte Resultate und können auch die Jahn-Teller-Verzerrung bestimmen, sofern eine auftritt. Der Grund hierfür liegt darin, daß in C und SiC die Bindungen zwischen den Atomen stärker und die Energiebandlücken größer sind als in Si. Um die Konvergenz zu demonstrieren, sind in Tabelle 3.5, in der die wichtigsten Resultate zusammengefaßt sind, auch die Ergebnisse größerer Superzellen mit 216 Atomen (Si, SiC) oder 128 Atomen (C) angegeben. Wie man deutlich sieht, sind für die Materialien C und SiC die Symmetrie des Grundzustandes, die Vakanz-Bildungsenergie E_f und auch die atomaren Verschiebungen b und p_1 in der 64-atomigen Zelle nahezu identisch mit den Ergebnissen der größeren Superzellen.

Die Bildungsenergie E_f , welche für die einelementigen Materialien Si und C nach Gl. (2.21) berechnet wird, müßte für das zweielementige Material SiC stattdessen eigentlich gemäß (2.19, 2.20) bestimmt werden, da für den binären Halbleiter SiC die Bildungs-

energie von den chemischen Potentialen der beteiligten Elemente μ_{Si} und μ_C abhängig ist, mit der Nebenbedingung (2.16). Um jedoch Vergleichbarkeit mit den einelementigen Festkörpern Si und C zu erzielen, haben wir hier nur den Fall $\mu_{Si}=\mu_C=\frac{1}{2}\mu_{SiC}^{bulk}$ betrachtet, wie es auch in anderen Arbeiten üblich ist [10, 68]. Allerdings repräsentiert diese Wahl der chemischen Potentiale unrealistische Präparationsbedingungen, denn während des Kristallwachstums können die chemischen Potentiale μ_{Si} (μ_C) nur zwischen C-reichen Bedingungen $\mu_{Si}^{bulk}-\Delta H_f$ (μ_C^{bulk}) und Si-reichen Bedingungen μ_{Si}^{bulk} ($\mu_C^{bulk}-\Delta H_f$) variieren.

Tabelle 3.5 zeigt deutlich, daß die Bildung einer Vakanz von der Stärke der chemischen Bindungen in dem betreffenden Festkörper abhängt. Man beobachtet ein kontinuierliches Anwachsen der Vakanz-Bildungsenergie mit der Bindungsenergie pro Atom von 4.64 eV (Si), 6.34 eV (SiC) und 7.36 eV (C) [66]. Als Konsequenz aus unserer speziellen Wahl des chemischen Potentials ergeben sich im Falle des SiC beinahe identische Bildungsenergien für die Si- und C-Vakanz, worin sich widerspiegelt, daß in beiden Fällen vier Si-C Bindungen aufgebrochen werden müssen. Eine realistischere Wahl des chemischen Potentials würde jedoch zu einer viel niedrigeren (höheren) Bildungsenergie für die C (Si) Vakanz führen. Im allgemeinen ist die C-Vakanz daher energetisch günstiger als die Si-Vakanz.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, stimmt die Bildungsenergie der Si-Vakanz in Si gut mit Ergebnissen anderer Untersuchungen überein. Gleiches gilt auch für unsere SiC-Ergebnisse, wenn man sie mit anderen *first-principle* und semiempirischen Daten von $E_f(V_C)=5.9/5.6$ eV und $E_f(V_{Si})=6.8/6.2$ eV [10, 101] vergleicht. Und schließlich finden wir auch für Diamant gute Übereinstimmung mit einer *ab initio* Berechnung von $E_f(V_C)=7.2$ eV [68].

Aufgrund der Besetzung des sechsfach entarteten Defektzustandes t_2 mit nur zwei Elektronen erwartet man für neutrale Vakanzen eine Jahn-Teller-Verzerrung. Diesen Effekt beobachten wir auch tatsächlich für $V_{Si}:Si$ und für $V_C:SiC$. Sie besitzen die reduzierte Symmetrie D_{2d} . Hingegen ist für $V_{Si}:SiC$ und $V_C:C$ ein solcher Effekt nicht festzustellen, jedenfalls nicht im Rahmen der numerischen Genauigkeit. Die tetraedrische T_d -Symmetrie scheint erhalten zu bleiben, ebenso wie die Entartung des t_2 -Niveaus. Wir erklären dieses Phänomen mit dem unterschiedlichen Verhalten der hängenden Bindungen, welche an den NN-Atomen der Vakanz lokalisiert sind. Um das zu illustrieren, haben wir in Abbildung 3.7 die Wellenfunktionen für die Defektzustände b_2/t_2 am Γ -Punkt dargestellt. Gezeigt ist eine Ebene senkrecht zur [001]-Richtung, welche zwei der vier NN-Atome enthält. Die Vakanz in Si und die C-Vakanz in SiC sind von vier Si-Atomen umgeben, deren hängende Bindungen offensichtlich genügend ausgebreitet sind, um paarweise zu überlappen (siehe auch Abb. 3.5). Sie haben daher das Bestreben, sich paarweise anzunähern und Bindungen miteinander einzugehen. So kommt es auch für $V_C:SiC$ zu der bereits im vorherigen Abschnitt für $V_{Si}:Si$ besprochenen Ausbildung von Atompaaren ($p_1>0$, $b<0$).

Die Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ verhalten sich völlig anders, weil sie von C-Atomen umgeben sind. Die hängenden Bindungen werden in ihrem Fall aus C-Valenzwellenfunktionen gebildet, welche räumlich sehr stark lokalisiert sind und kaum miteinander überlappen, wie

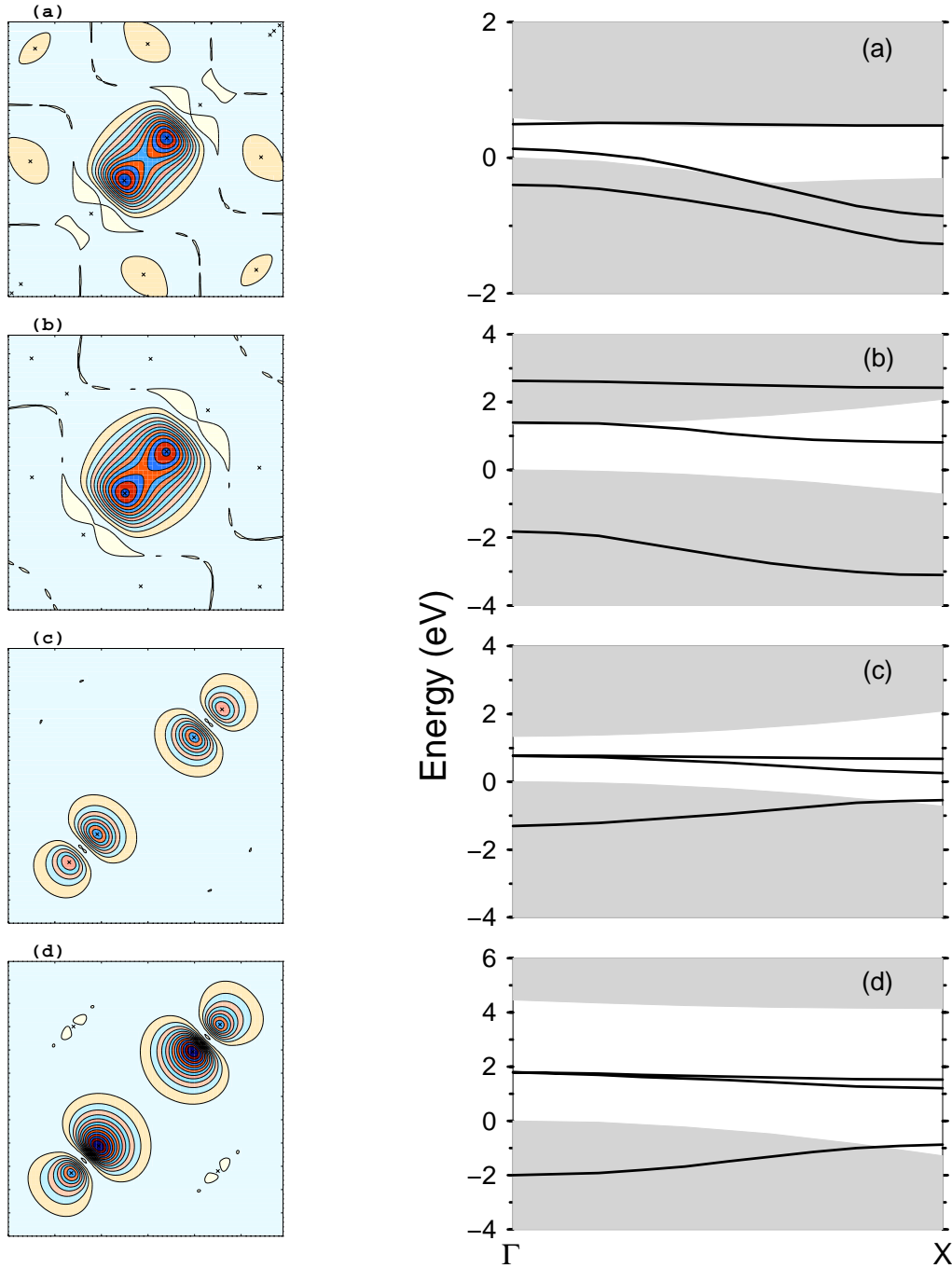


Abb. 3.6: Höhenlinienplot des Quadrats der Wellenfunktionen des höchsten besetzten Zustandes am Γ -Punkt. Gezeigt ist ein Schnitt entlang der Ebene, die senkrecht zur $[110]$ -Richtung ist und zwei der vier NN-Atome enthält. a) $V_{Si}:Si$, b) $V_C:SiC$, c) $V_{Si}:SiC$, d) $V_C:C$.

Abb. 3.7: DFT-LDA-Energiebandstruktur entlang der Hochsymmetrierichtung ΓX in der BZ. a) $V_{Si}:Si$ in einer 128-atomigen fcc -Zelle. b) $V_C:SiC$ in einer 64-atomigen sc -Zelle. c) $V_{Si}:SiC$ in einer 64-atomigen sc -Zelle. d) $V_C:C$ in einer 64-atomigen sc -Zelle.

Abbildung 3.7(c,d) zeigt. Die NN-Atome müßten sich sehr weit aufeinander zu bewegen, wenn sie eine Bindung aufbauen wollten. Eine so extreme Verzerrung der tetraedrischen Symmetrie würde jedoch zuviel elastische Energie kosten, insbesondere da die Materialien sehr hart sind. Daher kommt es in diesen Fällen zu keinem Paarungseffekt ($p_1 \approx 0$). Stattdessen entfernen sich die vier C-Atome unter Beibehaltung der T_d -Symmetrie voneinander ($b > 0$) und verstärken so die Bindungen zwischen erstnächsten- und zweitnächsten-Nachbar Atomen. Es kommt also zu einer Outward-Relaxation, in Übereinstimmung mit einer anderen Superzellenrechnung [70]. Es gibt allerdings auch eine Cluster-Rechnung, welche einerseits ebenfalls eine Outward-Bewegung der NN-Atome ergibt ($b > 0$), andererseits aber trotzdem auch eine Symmetriereduzierung zu D_{2d} feststellt [69], im Widerspruch zu unseren Resultaten.

Da offenbar die zwei lokalisierten Vakanzelektronen des t_2 -Niveaus im Falle der Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ keine Bindungen formen (was ja bedeuten würde, daß sie mit antiparallelen Spins dasselbe Orbital besetzten müßten), haben sie nun die Möglichkeit, bei paralleler Spinorientierung Energie durch die Austausch-Wechselwirkung zu gewinnen (Hund'sche Regel). Wir haben daher entsprechende Gesamtenergierechnungen auch im Rahmen der Lokale-Spindichte-Approximation (LSDA) durchgeführt, um diesen Effekt berücksichtigen zu können. Die Ergebnisse für die Bildungsenergien E_f sind in Tabelle 3.5 in Klammer angegeben. Für die Defektelektronen der Vakanzen $V_{Si}:Si$ und $V_C:SiC$ tritt ein Austauscheffekt nicht auf, da sie als bindende Elektronen mit entgegengesetztem Spin dasselbe Orbital besetzen und daher einen Gesamtspin von $S=0$ besitzen. Entsprechend ist auch bei unseren Rechnungen für diese Vakanzen gegenüber den LDA-Werten kein Energiegewinn festzustellen. Anders bei den eben betrachteten Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ mit erhaltener T_d -Symmetrie. Hier richten die zwei t_2 -Elektronen ihren Spin parallel aus (Gesamtspin $S=1$) und erzielen so über den Austausch einen beträchtlichen Energiegewinn von 0.25 eV (0.32 eV) für $V_{Si}:SiC$ ($V_C:C$).

Die Austausch-Wechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung des vormals sechsfach entarteten t_2 -Niveaus in zwei dreifach entartete Niveaus, welche aus reinen Spinzuständen bestehen ($t_2^{\uparrow\downarrow} \rightarrow t_2^{\uparrow}, t_2^{\downarrow}$). Das tieferliegende dieser beiden Niveaus ist aber für neutrale Vakanzen nur mit zwei Elektronen besetzt. Daher bleibt der Grundzustand trotz der Austausch-Wechselwirkung weiterhin entartet. Diese verbleibende Entartung könnte durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt aufgehoben werden, was durch Experimente scheinbar auch bestätigt ist – zumindestens für die Vakanze in C mit einer Jahn-Teller-Energie von ca. 0.2 eV [102, 103]. Allerdings konnte diesem Jahn-Teller-Effekt bisher mit LSDA-Rechnungen nicht auf die Spur gekommen werden, da es sich um einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt handelt. Die üblichen DFT-LSDA Rechnungen beschreiben aber nur statische Effekte, d.h. solche, die auch bei verschwindender Temperatur $T=0$ K auftreten. Andererseits muß solch ein Jahn-Teller-Effekt aber auch stark genug sein, um den dann resultierenden $S=0$ Zustand gegenüber dem von uns hier berechneten $S=1$ Zustand energetisch zu favorisieren. Der Energiegewinn aufgrund des Austauscheffektes und der

damit verbundenen Spinpolarisation ist aber, wie gesehen, recht groß. In einem späteren Abschnitt (siehe 5.2) wird gezeigt, daß es möglich ist, innerhalb der DFT-LSDA eine befriedigende Erklärung des skizzierten Problems zu geben.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, verursachen Vakanzen auch Defektniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Lage dieser Niveaus zu kennen, ist in vielerlei Hinsicht von großem Interesse. Zum einen hängt die Art, in der sie die elektronischen Eigenschaften des Halbleitermaterials beeinflussen, davon ab, ob sie sich in der Nähe des Valenzbandmaximums (VBM) oder eher in Nähe des Leitungsbandminimums (LBM) befinden. Zum anderen ist die Lage der Energieniveaus eine Art Fingerabdruck der verschiedenen tiefen Störstellen. Mit ihrer Kenntnis kann anhand experimentell bestimmter Energieniveauschematas auf die Art der sich dahinter befindlichen Störstelle zurückgeschlossen werden.

Durch die Superzellenmethode haben wir es mit dispersiven Defektbändern anstatt mit isolierten Energieniveaus zu tun. In Abbildung 3.7 haben wir für die hier behandelten vier neutralen Vakanzen die Einteilchen-Bandstrukturen entlang der Hochsymmetrierichtung ΓX innerhalb der jeweiligen Brillouinzone (für Si die Brillouinzone der 128-atomigen *fcc*-Zelle, für C und SiC die Brillouinzone der 64-atomigen *sc*-Zelle) dargestellt. Um die Defektbänder als solche zu identifizieren, haben wir die gleiche Methode angewendet, die auch schon im Zusammenhang mit Abb. 3.3 erklärt wurde.

Für die von Si-Atomen umgebenen Vakanzen $V_{Si}:Si$ und $V_C:SiC$ findet aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung eine deutliche Aufspaltung des t_2 -Bandes in ein einfaches b_2 - und ein zweifach entartetes e -Band statt. Das besetzte b_2 -Band wird dabei energetisch abgesenkt und das unbesetzte e -Band bis ins Leitungsband hoch gedrückt. Die resultierende Aufspaltung am Γ -Punkt ist dabei ungefähr von derselben Größenordnung wie das jeweilige LDA-Gap (siehe Tab. 3.1).

Im Gegensatz dazu sind die Energiebänder der von C-Atomen umgebenen Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ am Γ -Punkt weiterhin dreifach (mit Spin sechsfach) entartet. Die Abwesenheit einer Jahn-Teller-Verzerrung bedeutet aber nicht, daß es überhaupt keine Aufspaltung gibt, denn in diesem Fall wird aufgrund der Austausch-Wechselwirkung die Spinentartung des t_2 -Niveaus aufgehoben, was in unserer Abbildung aber nicht dargestellt ist. Die resultierende Aufspaltung am Γ -Punkt beträgt 0.50 eV (0.64 eV) für $V_{Si}:SiC$ ($V_C:C$), ist also genau doppelt so groß wie die Differenz der LSDA-Gesamtenergie zur LDA-Gesamtenergie.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Lage der Energieniveaus der isolierten Vakanzen zu bekommen, haben wir wiederum das in Abschnitt 2.5 erläuterte Tight-Binding-Modell auf die LDA-Bandstrukturen angewendet. D.h. wir haben die Ausdrücke (2.28) an die Bandstrukturen in Abb. 3.6 angefügt und so die in Tabelle 3.6 aufgelisteten TB-Parameter ε_s , ε_p , Δ_{JT} , E_{ss}^j , E_{pp}^j , E_{zz}^j und E_{sp} bestimmt. Aus ε_s , ε_p und Δ_{JT} wurden anschließend gemäß (2.29) die Defektniveaus ε_e , ε_{b_2} und ε_{a_1} berechnet, welche in Tabelle 3.7 dargestellt sind.

Hierzu ist zu sagen, daß diese Energieniveaus aus einer Einteilchen-Grundzustandsthe-

Vakanz	ε_s	ε_p	Δ_{JT}	E_{ss}^j	E_{zz}^j	E_{pp}^j	E_{sp}
$V_{Si} : \text{Si}$	-0.94	0.14	0.54	0.03, 0.05	-0.03, 0.06	0.04, 0.00	0.02
$V_C : \text{SiC}$	-3.88	1.61	1.13	0.36, 0.32	0.06, 0.15	0.13, 0.05	0.16
$V_{Si} : \text{SiC}$	-0.17	0.43	0.00	-0.19	0.02 0.13	0.08, 0.02	0.11
$V_C : \text{C}$	-0.34	1.23	0.00	-0.28	0.07, 0.15	0.11, 0.07	0.28

Tabelle 3.6: Intra- und Intervakanz TB-Parameter der Defektbänder von Vakanzan mit D_{2d} - und T_d -Symmetrie, berechnet mittels *fcc (sc)* Anordnungen von 128 (64)-atomigen Superzellen. Alle Werte in eV. Der erste (zweite) Wert entspricht $j = \perp$ ($j = \parallel$) (vergleiche Abschn. 2.5). Als Energienullpunkt dient das VBM.

orie resultieren und daher nicht den Anregungsaspekt und auch keine Umladungseffekte berücksichtigen [55, 56]. Außerdem haben wir aufgrund der Unterschätzung des Energiegaps in L(S)DA in Tabelle 3.7 die Energien mit Bezug auf die Bandlücke E_g angegeben, um so eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen Resultaten zu erreichen.

Vakanz	ε_e	ε_{b_2}	ε_{a_1}
$V_{Si} : \text{Si}$	0.68	-0.47	-2.01
	0.90 [72]		
$V_C : \text{SiC}$	1.50	0.65	-2.92
	0.68 [12]		
	0.69 [11]		
$V_{Si} : \text{SiC}$	0.32	0.32	-0.13
	0.14 [12]		
	0.23 [11]		
$V_C : \text{C}$	0.30	0.30	-0.08

Tabelle 3.7: Einteilchen-Vakanzniveaus e , b_2 und a_1 (D_{2d} Symmetrie) oder t_2 und a_1 (T_d Symmetrie), erhalten aus einem TB-Fit an die DFT-LDA Bandstruktur. Sie werden verglichen mit Einteilchenenergien, welche für T_d -Symmetrie mittels einer TB-Methode [72, 11] oder einer LMTO-Methode [12] erhalten wurden. Alle Werte sind in Einheiten der Bandlücke E_g angegeben. Das VBM dient als Energienullpunkt.

mums, $\varepsilon_{b_2} = -0.23 \text{ eV} = -0.47E_g$. Abgesehen vom Jahn-Teller-Effekt erhalten wir eine qualitative Übereinstimmung mit Resultaten aus Tight-Binding-Rechnungen [72]. Diese finden das Niveau t_2 bei $\varepsilon_{t_2} = 0.90E_g$. Bei Berücksichtigung einer Jahn-Teller-Aufspaltung von $\Delta_{JT} = 0.44E_g$ erhalten sie ein Niveau $\varepsilon_{b_2} = 0.61E_g$, während das e -Niveau in das Leitungsband verschoben wird.

Die beiden neutralen Vakanzan in SiC, $V_C:\text{SiC}$ und $V_{Si}:\text{SiC}$, verhalten sich sehr unterschiedlich. Die mit $V_C:\text{SiC}$ verknüpfte Jahn-Teller-Verzerrung verursacht eine beträchtli-

Für $V_{Si}:\text{Si}$ sind die TB-Parameter sehr ähnlich zu denen in Tabelle 3.2, welche wir für eine 128-atomige Zelle unter Beibehaltung der T_d -Symmetrie erhalten haben. Nur findet jetzt eine bemerkenswerte Aufspaltung des t_2 -Bandes in die Bänder b_2 und e statt. Die Jahn-Teller-Energie beträgt $\Delta_{JT} = 0.54 \text{ eV} = 1.15E_g$. Das Niveau $\varepsilon_e = 0.32 \text{ eV} = 0.68E_g$ liegt in der Mitte der Bandlücke, wogegen das b_2 -Niveau zur Valenzbandkante gedrückt wird. Es liegt aufgrund der Stärke des Jahn-Teller-Effektes und der weiterhin starken Dispersion des b_2 -Bandes sogar knapp unterhalb des Valenzbandmaxi-

che Niveaufaufspaltung von $\Delta_{JT}=1.13$ eV. Daher geht das t_2 -Niveau über in ein b_2 -Niveau, welches mit $\varepsilon_{b_2}=0.65E_g$ in der oberen Hälfte der Bandlücke liegt, und ein e -Niveau, das mit $\varepsilon_e=1.50E_g$ sogar bis weit in das Leitungsband hineingeschoben wird. Auf der anderen Seite liegt der vollständig besetzte s -artige Zustand a_1 mit $\varepsilon_{a_1}=-2.92E_g$ tief im Valenzband. Im Gegensatz zu V_C :SiC bewahrt die Vakanz V_{Si} :SiC in ihrer Umgebung die tetraedrische Symmetrie und zeigt entsprechend keine Niveaufaufspaltung des t_2 -Niveaus ($\Delta_{JT}\approx 0$), welches mit $\varepsilon_{t_2}=0.32E_g$ eher in der unteren Hälfte des Bandgaps zu finden ist. Das besetzte a_1 -Niveau liegt mit $\varepsilon_{a_1}=-0.13E_g$ nahe des VBM. In Tabelle 3.7 sind zum Vergleich für SiC auch Werte des t_2 -Niveaus aus anderen Untersuchungen aufgeführt. Die eine wurde im Rahmen der Methode Linearer Muffin-Tin Orbitale (LMTO) durchgeführt [12], die andere mit der empirischen Tight-Binding-Methode [11]. Die Übereinstimmung mit unseren Resultaten ist relativ gut, gerade was die qualitative Frage betrifft, ob die Niveaus eher im oberen Bereich der Bandlücke liegen, wie für V_C :SiC, oder eher im unteren Bereich, wie für V_{Si} :SiC. Diese Eigenschaft bestimmt weitgehend darüber, in welcher Art die Störstelle das elektronische Verhalten des Materials beeinflusst. So kann man an den genannten Lagen der Niveaus die Tendenz ausmachen, daß V_{Si} :SiC als Akzeptor wirkt und V_C :SiC als Donator.

Für die Vakanz in C ist die Situation ähnlich zu der Si-Vakanz in SiC. Auch sie tendiert mit $\varepsilon_{t_2}=0.30E_g$ zu einem Verhalten als Donator, und das a_1 -Niveau liegt mit $\varepsilon_{a_1}=-0.08E_g$ ebenfalls knapp unterhalb des VBM.

Überhaupt ist es sehr erstaunlich, wie weitgehend die Ähnlichkeiten zwischen den Vakanz V_{Si} :Si und V_C :SiC einerseits, sowie V_C :C und V_{Si} :SiC andererseits sind. Die verbindende Gemeinsamkeit ist die Gleichheit der Nächsten-Nachbar-Atome, von denen die Vakanz umgeben werden. Für V_{Si} :Si und V_C :SiC sind es Si-Atome, für V_C :C und V_{Si} :SiC dagegen die wesentlich kleineren C-Atome. Erst ab den zweitnächsten Atomen unterscheiden sich die Vakanz innerhalb einer dieser Gruppen voneinander. Entsprechend sind viele Eigenschaften sehr ähnlich. Der Jahn-Teller-Effekt ist hierfür das augenfälligste Beispiel. Er tritt auf bei der Si-Vakanz in Si (Gitterkonstante $a=5.43$ Å), und wird folgerichtig auch bei der C-Vakanz in SiC, einem Material mit kleinerer Gitterkonstante $a=4.36$ Å, beobachtet. Auf der anderen Seite ist ein statischer Jahn-Teller-Effekt für die Vakanz in Diamant ($a=3.57$ Å) nicht nachweisbar, und entsprechendes gilt auch für die Si-Vakanz in SiC, mit einer im Vergleich zu C größeren Gitterkonstante. Dieses Verhalten in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten ist verständlich, wenn man sich an die Bedeutung der hängenden Bindungen für die Entstehung einer Jahn-Teller-Verzerrung erinnert (siehe Abb. 3.7 und Diskussion hierzu). Die räumliche Ausdehnung der hängenden Bindungen und der Abstand der NN-Atome müssen so geartet sein, daß ein Überlapp der hängenden Bindungen auftreten kann. So gesehen ist es nicht überraschend, daß eine Jahn-Teller-Verzerrung, welche schon für Diamant mit seinem sehr geringen Abstand zweitnächster Atome von nur $d=2.52$ Å nicht auftritt, erst recht nicht für die Si-Vakanz in SiC mit $d=3.08$ Å beobachtet werden kann. Aus demselben Grunde ist die Jahn-Teller-Verzerrung

für die C-Vakanz in SiC nicht verwunderlich, wenn für die Leerstelle in Si mit wesentlich größerem $d=3.82 \text{ \AA}$ ebenfalls eine stattfindet.

Kapitel 4

Geladene Vakanzen in 3C- und 4H-SiC

Der Ladungszustand einer Vakanz hat Auswirkungen auf die umgebende atomare Struktur. Durch die Anzahl der Elektronen $N = 2 - q$, die das entartete t_2 -Niveau besetzen, wird auch der Grad der Entartung des Grundzustandes festgelegt. Entsprechend wird beim Auftreten eines Jahn-Teller-Effektes die Form der Verzerrung, welche zur Aufhebung der Entartung notwendig ist, vom Ladungszustand q abhängig sein.

Umgekehrt beeinflußt aber auch die Struktur des umgebenden Kristalls die Eigenschaften der Vakanzen V_X^q . Dieser Effekt tritt insbesondere bei SiC auf, da dieses Halbleitermaterial in mehr als 200 verschiedenen Polytypen kristallisiert [6]. Wir untersuchen in dieser Arbeit den kubischen Polytyp 3C-SiC und, als Beispiel für einen hexagonalen Polytyp, 4H-SiC. Die prägnantesten Unterschiede zwischen ihnen sind (i) die gegenüber 3C-SiC deutlich größere Bandlücke von 4H-SiC; (ii) die unterschiedlichen Raumgruppen T_d^2 für das kubische 3C-SiC und C_{6v}^4 für das hexagonale 4H-SiC; (iii) 4H-SiC besteht aus zwei kubischen und zwei hexagonalen atomaren Doppellagen. Daher existieren in 4H-SiC zwei inäquivalente Gitterplätze mit entweder hexagonalem (h) oder kubischem (k) Charakter. Alle diese Unterschiede können Auswirkungen auf das Auftreten und die Eigenschaften von Vakanzen haben.

Wie anhand der Gleichung (2.15) zu sehen ist, hängt die Bildungsenergie einer geladenen Vakanz vom chemischen Potential $E_V + E_F$ der Elektronen ab. Bei der Definition des Valenzbandmaximums E_V tritt hierbei das Problem auf, daß aufgrund der Wechselwirkung der Vakanzen in benachbarten Superzellen (*finite-size*-Effekte) das VBM in geladenen Superzellen von dem des perfekten Kristalls abweicht. Daher ist es notwendig, die jeweiligen resultierenden Bandstrukturen gegenüber derjenigen des perfekten Kristalls abzugleichen, um diese *finite-size*-Effekte zumindestens teilweise zu korrigieren. Für diesen Abgleich haben wir das niedrigste s -artige Energieniveau am Γ -Punkt verwendet, d.h. den dortigen Wert des niedrigsten Valenzbandes. Der dazugehörige elektronische Zustand wird ungefähr in der gleichen Art und Weise von der Präsenz der Vakanzen beeinflußt wie das mittlere elektrostatische Potential und ist daher gut als Maß für die notwendige Korrektur geeignet. Darum haben wir die Bandstrukturen der gestörten Kristalle gegenüber der Bandstruktur des perfekten Kristalls so verschoben, daß beide niedrigsten Niveaus am

Γ -Punkt übereinstimmen [104]. Dieses Vorgehen haben wir stichprobenweise auch mit einer anderen Methode verglichen, bei der die Ergebnisse der Superzellen-Rechnungen um die Differenz der elektrostatischen Potentiale in einer bulk-ähnlichen Umgebung korrigiert werden [105]. In beiden Fällen erhalten wir sehr ähnliche Korrekturen.

4.1 3C-SiC

Die numerischen Details der diesem Abschnitt zugrundeliegenden Rechnungen sind dieselben wie die in Abschnitt 3.1 beschriebenen. Es sei nochmal erwähnt, daß unsere DFT-LDA Rechnungen für 3C-SiC eine Gitterkonstante von $a=4.33$ Å ergeben und eine Energiebandlücke von $E_g=1.33$ eV (exp.: $E_g^{exp}=2.39$ eV [106]). Wir haben Superzellen mit 64, 128 und 216 Atomen verwendet und dabei ein $(4 \times 4 \times 4)$ MP Punktegitter für die 64-atomige Zelle und ein $(2 \times 2 \times 2)$ MP Punktegitter für die 128- und die 216-atomige Zelle verwendet. Qualitativ sind die Ergebnisse, welche aus Rechnungen mit der 64-atomigen Zelle resultieren, ungefähr identisch mit denen der 216-er Zelle. Trotzdem erhalten wir mit der größeren Zelle noch leichte quantitative Änderungen (insbesondere in den Gesamtenergien), die beispielsweise für die Frage nach dem Auftreten eines Negativen- U -Verhaltens [1] von Wichtigkeit sind. Außerdem waren wir nur mit der 216-atomigen Superzelle in der Lage, einen Jahn-Teller-Effekt für die einfach positiv geladenen C-Vakanz V_C^+ zu erhalten. Die Ursachen hierfür sind ähnlich wie die in Abschnitt 3.3 für die Si-Vakanz in Si diskutierten. Die mit der Vakanz-Vakanz Wechselwirkung verbundene Dispersion der Defektbänder ist in der kleineren Zelle noch so groß, daß keine korrekte Besetzung der Defektniveaus gewährleistet werden kann.

Der Übersichtlichkeit halber werden hier in den meisten Fällen nur die Ergebnisse der Rechnungen mit der 216-atomigen Zelle angegeben.

4.1.1 Atomare Struktur

Die Tabelle 4.1 beinhaltet die wichtigsten Resultate der Gesamtenergierechnungen für 3C-SiC. Die entsprechenden Werte der 64-er Zelle sind mit denen in Tabelle 4.1 nahezu identisch, besonders was die Relaxationsparameter b und p_1 angeht, wie man der Tabelle 3.5 entnehmen kann. Es treten aber trotzdem noch Unterschiede in den Energien von bis zu 0.3 eV auf, was nicht unerheblich ist und die Auswirkungen der Langreichweitigkeit der elektrischen und elastischen Vakanz-Vakanz Wechselwirkungen unterstreicht.

Wir erhalten für die C-Vakanzen ein Minimum der Gesamtenergie bei einer atomaren Konfiguration mit D_{2d} -Symmetrie (abgesehen natürlich von V_C^{++}) und ein Minimum mit T_d -Symmetrie für die Si-Vakanzen (also keine meßbare Jahn-Teller-Verzerrung). Wenn lokale Minima für die anderen untersuchten Symmetrien C_{3v} und C_{2v} auftraten, so waren sie energetisch ungünstiger und werden darum hier nicht weiter betrachtet.

Es ist uns nicht gelungen, für die C-Vakanzen negative Ladungszustände zu finden. Das

Vakanz	Sym.	b (Å)	p_1 (Å)	NN-Abstand (Å)	Gesamtenergie (eV)
V_C^{--}	D_{2d}	-0.06	0.21	2.72, 3.10	4.22 (4.22)
V_C^-	D_{2d}	-0.06	0.20	2.74, 3.11	4.26 (4.26)
V_C^0	D_{2d}	-0.05	0.20	2.75, 3.11	4.30 (4.30)
V_C^+	D_{2d}	0.05	0.09	3.20, 3.04	2.91 (2.89)
V_C^{++}	T_d	0.12	0.00	3.26	1.17 (1.17)
V_{Si}^{--}	T_d	0.16	0.00	3.32	6.97 (6.72)
V_{Si}^-	T_d	0.16	0.00	3.32	7.70 (7.17)
V_{Si}^0	T_d	0.17	0.00	3.34	8.69 (8.45)
V_{Si}^+	T_d	0.18	0.00	3.36	8.08 (8.02)
V_{Si}^{++}	T_d	0.21	0.00	3.40	7.68 (7.68)

Tabelle 4.1: Atomare Struktur und Gesamtenergie geladener Vakanzen V_X^q in 3C-SiC. Angegeben sind die lokale Symmetrie, die Relaxationsparameter b und p_1 (siehe Abb. 3.1), und der Abstand der NN-Atome der Vakanz. Zwei Werte deuten hierbei auf den Paarungsmechanismus hin. Für die Gesamtenergie ist der Ausdruck (2.20) gewählt worden, welcher unabhängig ist von den Präparationsbedingungen und der Dotierung des Kristalls. Die Werte in Klammern ergeben sich bei Berücksichtigung eines spinabhängigen Austausch-Korrelations-Funktional, also beim Übergang von der LDA zur LSDA.

könnte mit der erheblichen Unterschätzung der Bandlücke in LDA zusammenhängen, wodurch womöglich das Auftreten von Defektniveaus im oberen Bereich des Gaps verhindert wird. Die zusätzlichen Elektronen, welche nötig wären, um eine negative Vakanz zu formen, besetzen stattdessen die niedrigsten Leitungsbandzustände, wodurch eigentlich neutrale C-Vakanzen mit zusätzlichen Elektronen im Leitungsband modelliert werden statt negativ geladene C-Vakanzen. Aus diesem Grunde ist in unseren Resultaten die atomare Geometrie für V_C^- und V_C^{--} nahezu identisch mit der von V_C^0 , wie die Relaxationsparameter b und p_1 in Tabelle 4.1 ausweisen.

Für V_C^0 ist die *pairing*-Mode mit $p_1=0.2$ Å sehr groß. Die damit einhergehende Jahn-Teller-Verzerrung führt zur Bildung von Atompaaren unter den vier NN-Atomen. Der Abstand der gepaarten Atome ist mit 2.75 Å erheblich geringer als der NN-Abstand im idealen Kristall und nähert sich der Bindungslänge von 2.35 Å in reinem Silizium. Wenn man ein Elektron von V_C^0 entfernt und so eine positiv geladene Vakanz V_C^+ bildet, wechselt der *breathing*-Parameter drastisch von einer Inward- zu einer Outward-Relaxation. Dabei entfernen sich die NN-Atome voneinander, um so die Distanz zwischen erst- und zweitnächsten Nachbaratomen zu verringern und einen Gewinn an elastischer Energie zu erreichen. Zusätzlich bewegen sich je zwei der vier NN-Atome aufeinander zu und verkürzen dadurch ihren Abstand um 0.02 Å. Die Atompaare untereinander entfernen sich hingegen um 0.14 Å voneinander.

Die sehr geringe gegenseitige Annäherung der gepaarten Atome um nur 0.02 Å zeigt, daß bereits ganz geringe Verschiebungen der NN-Atome einen Energiegewinn bewirken

können, weil die hängenden Bindungen der Si-Atome bereits für NN-Abstände der idealen Struktur, 3.06 Å, merklich überlappen (siehe hierzu auch Abb. 3.5 und Ref. [67]). Geht man zur zweifach positiv geladenen C-Vakanz V_C^{++} über, entfernen sich die NN-Atome noch weiter voneinander und die Atompaausbildung verschwindet.

Die Si-Vakanzen zeigen allesamt nur eine Outward-Relaxation wie die im Falle von V_C^{++} . Der Grund hierfür ist die starke Lokalisation der hängenden Bindungen der umgebenden C-Atomen. Die Situation ist vergleichbar mit der in Absch. 3.4 für die neutralen Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ beschriebenen. Die *breathing*-Mode b nimmt mit abnehmender Elektronenzahl von 0.16 Å (V_{Si}^{--}) bis 0.21 Å (V_{Si}^{++}) zu.

4.1.2 Energetisches Verhalten

In Tabelle 4.1 sind die Gesamtenergien nach Gl. (2.20) angegeben. Sie sind unabhängig von der chemischen Natur und dem Ladungszustand der Vakanz. Für die Si-Vakanzen erhalten wir mit $q = +$ aus Gl. (2.24) eine Hubbard-Energie von $U = 0.21$ eV. Für $q = -$ ergibt sich $U = 0.26$ eV. In beiden Fällen ist U größer als Null, was einer repulsiven Elektron-Elektron oder Loch-Loch Wechselwirkung entspricht, wie man gut anhand der Gleichung (2.25) erkennen kann. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, daß Teilchen gleicher Ladung sich abstoßen.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die C-Vakanzen. Für sie erhält man mit $q = +$ eine Hubbard-Energie von $U = -0.35$ eV, also ein negatives U [1]. Die Situation ist auch in diesem Fall ähnlich zu der in reinem Silizium. Dort wurde ein negatives U für die positiven Vakanzen ($q = +$) vorhergesagt [2] und auch beobachtet [3]. Dieser Effekt ist auf die sehr starke Jahn-Teller-Verzerrung der neutralen Vakanz zurückzuführen [107, 108]. Die damit einhergehende Ausbildung von Bindungen zwischen zweitnächsten Nachbaratomen senkt die Gesamtenergie des Systems erheblich ab und hat die Konsequenz, daß es scheint als ob die effektive Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen anziehend wäre.

Aufgrund des negativen U 's erhält man aus Gl. (2.24) die Ungleichung $E_{ges}(V_C^{++}) + E_{ges}(V_C^0) < 2E_{ges}(V_C^+)$. Sie besagt, daß die einfach positiv geladene C-Vakanz metastabil ist, denn die Reaktion $2V_C^+ \rightarrow V_C^0 + V_C^{++}$ würde die Energie des Systems verringern. Dieses Resultat widerspricht nicht der Tatsache, daß in p-dotiertem, mit Protonen bestrahltem 3C-SiC einfach positiv geladene C-Vakanzen mit *Elektronenspinresonanz*-Messungen (ESR) beobachtet wurden [109]. Die Situation in dem bestrahlten Material ist weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht, und daher kann es trotz des energetisch günstigen Zerfallprozeß positiv geladene C-Vakanzen enthalten. Diese Annahme wird durch Experimente unterstützt, aus denen hervorgeht, daß in den untersuchten Proben die Konzentration von einfach positiv geladenen C-Vakanzen ab einer Temperatur von 100 °C abnimmt und bei einer Temperatur von 200 °C bereits 80 % der anfänglich vorhandenen Vakanzen V_C^+ verschwunden sind [109].

Unsere Rechnungen mit der 64-atomigen Superzelle ergeben nur eine Hubbard-Energie

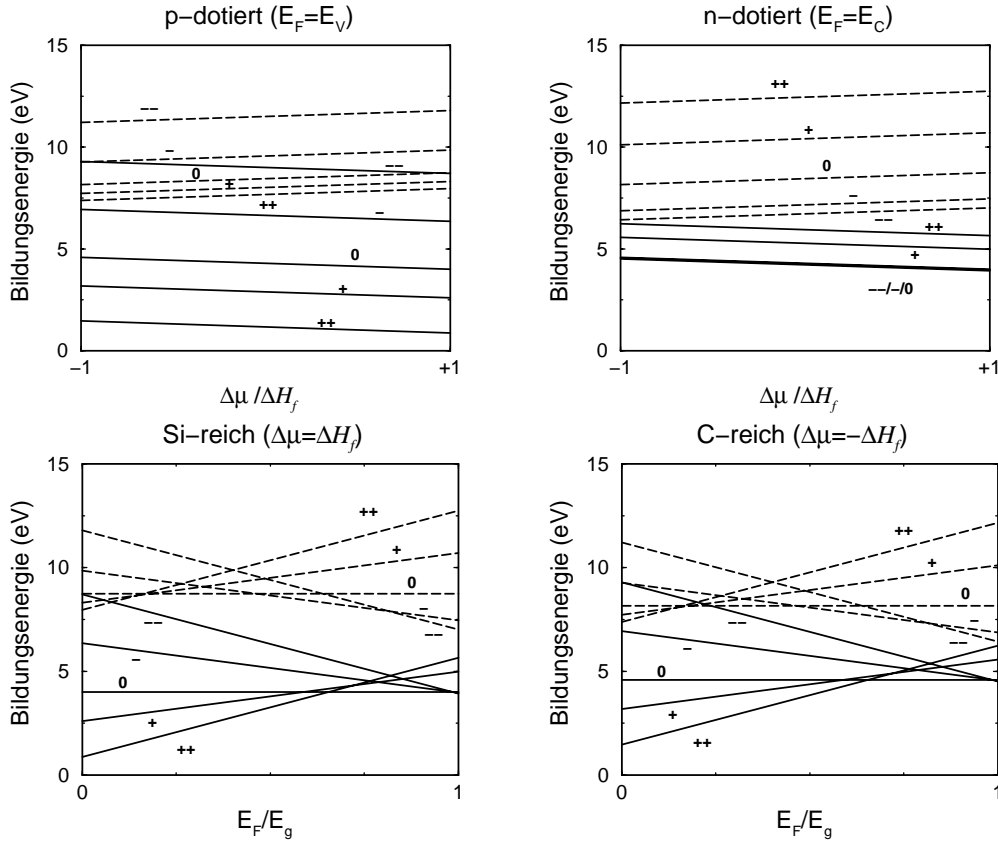


Abb. 4.1: Bildungsenergie der C (—) und Si (---) Vakanzen in 3C-SiC in Abhängigkeit von der Position des Fermi-niveaus E_F und den Präparationsbedingungen $\Delta\mu_{Si}$ ($\Delta\mu_C = -\Delta\mu_{Si} - \Delta H_f$).

$U = -0.20$ eV. Offenbar nimmt also der Effekt eines negativen U 's mit der Zellengröße zu. Das spricht dafür, daß dieses Phänomen nicht durch unsere approximative Beschreibung, die Superzellenmethode, verursacht ist.

In Abbildung 4.1 ist die Bildungsenergie aus Gl. (2.19) für C- und Si-Vakanzen in ihren verschiedenen Ladungszustände dargestellt. Das Fermi-niveau E_F variiert zwischen dem VBM ($E_F = 0$) und dem LBM ($E_F = E_g$). Die Präparationsbedingungen während des Wachstumsprozesses werden durch die Differenz $\Delta\mu = \Delta\mu_{Si} - \Delta\mu_C$ der chemischen Potentiale der Komponenten Si und C modelliert. Abb. 4.1 zeigt deutlich, daß allgemein unter Gleichgewichtsbedingungen die C-Vakanzen gegenüber den Si-Vakanzen eine größere Auftrittswahrscheinlichkeit besitzen. Nur unter sehr kohlenstoffreichen Präparationsbedingungen und mit n-Dotierung reicht die Bildungsenergie von V_{Si}^{--} beinahe an die der C-Vakanzen heran¹. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht so sehr die Vakanz selber, denn, unabhängig davon ob ein C- oder ein Si-Atom entfernt wird, in beiden Fällen müssen vier Si-C-Bindungen gekappt werden. Vielmehr ist es der Unterschied in den chemischen Potentialen μ_{Si} und μ_C , der sich beim Transport des Atoms ins Teilchenreservoir

¹Es sei hier nochmal daran erinnert, daß in unseren Rechnungen die negativ geladenen C-Vakanzen nicht existieren. Trotzdem haben wir sie in den Abbildungen und Tabellen mit aufgeführt.

(Oberfläche des Kristalls) zugunsten der C-Vakanz auswirkt.

Für p-dotiertes Material ist die C-Vakanz ein zweifacher Donator, unabhängig von der Stöchiometrie. Verschiebt man das Fermi-niveau auf das LBM zu, wird schließlich im oberen Drittel der Energiebandlücke die neutrale C-Vakanz V_C^0 energetisch günstiger. Ein Bereich, in dem die einfach positive C-Vakanz favorisiert wäre, existiert aufgrund des negativen- U -Verhaltens nicht. Diese Resultate sind, abgesehen von der Metastabilität von V_C^+ , in Übereinstimmung mit einer anderen Pseudopotentialrechnung [10] und könnten erklären, warum frisch gewachsenes 3C-SiC leicht n-dotiert ist, oder auch warum 20–60 % der Al-Akzeptoren in p-dotierten Epitaxieschichten kompensiert werden [109, 110, 111].

4.1.3 Elektronische Struktur

Die durch Gl. (2.22) definierten Umladungsniveaus der Vakanz in 3C-SiC sind in Tabelle 4.2 angegeben, und Abbildung 4.2 zeigt schematisch deren Lage innerhalb der Bandlücke. Sowohl die Si-Vakanz als auch die C-Vakanz repräsentieren amphotere Defekte (siehe Abschn. 2.4).

Die Si-Vakanz zeigen dabei

jedoch bzgl. der Lage der Umladungsniveaus tendenziell ein akzeptorartiges Verhalten. Der Mittelwert ihrer Niveaus liegt mit 1.02 eV näher zur Valenzbandkante. Die C-Vakanz zeigen hingegen eine Tendenz zu donatorähnlichem Verhalten, denn der Mittelwert ihrer Niveaus (ohne die negativen Ladungszustände) liegt mit 1.56 eV näher am Leitungsband. Die Lage des Niveaus $(-/-/-)$ unmittelbar an der Leitungsbandkante ist darauf zurückzuführen, daß die negativen Ladungszustände in unserem Modell nicht existieren und die zusätzlichen Elektronen stattdessen die niedrigsten Leitungsbandzustände besetzen. Das Niveauschema der Si-Vakanz zeigt die erwartete reguläre Reihenfolge der Umladungsniveaus $\varepsilon_A(q + 1/q)$. Es beginnt oberhalb des VBM mit einem Bereich der Fermienergie, in dem die zweifach positiv geladenen Si-Vakanz stabil sind und geht mit zunehmender Fermienergie sukzessive zu negativeren Ladungszuständen über. Für die C-Vakanz ist die Reihenfolge der Niveaus $\varepsilon_A(+ + /+)$ und $\varepsilon_A(+ /0)$ dagegen vertauscht aufgrund des diskutierten Negativen- U -Verhaltens.

Um das aus Gesamtenergierechnungen resultierende Niveauschema der Abbildung 4.2 mit den aus dem Kohn-Sham-Formalismus resultierenden Einteilchenniveaus zu vergleichen, haben wir in Abbildung 4.3 die Defektbandstruktur entlang ΓX in der Brillouinzone der 64-atomigen Superzelle dargestellt. Aufgrund der Faltung der volumenartigen

Niveau	C-Vakanz		Si-Vakanz		
	LDA	LSDA	LDA	LSDA	Ref. [90]
$(+ + /+)$	1.74	1.72	0.41	0.34	0.42
$(+ /0)$	1.39	1.41	0.61	0.43	0.54
$(0 /-)$	(2.35)	(2.35)	1.39	1.11	1.06
$(- /- -)$	(2.35)	(2.35)	1.65	1.94	1.96

Tabelle 4.2: Umladungsniveaus (in eV) von C- und Si-Vakanz in 3C-SiC bezogen auf das VBM. Die Werte für Umladungsniveaus, die mit instabilen Ladungszuständen von Vakanz zu tun haben, sind in Klammern angegeben.

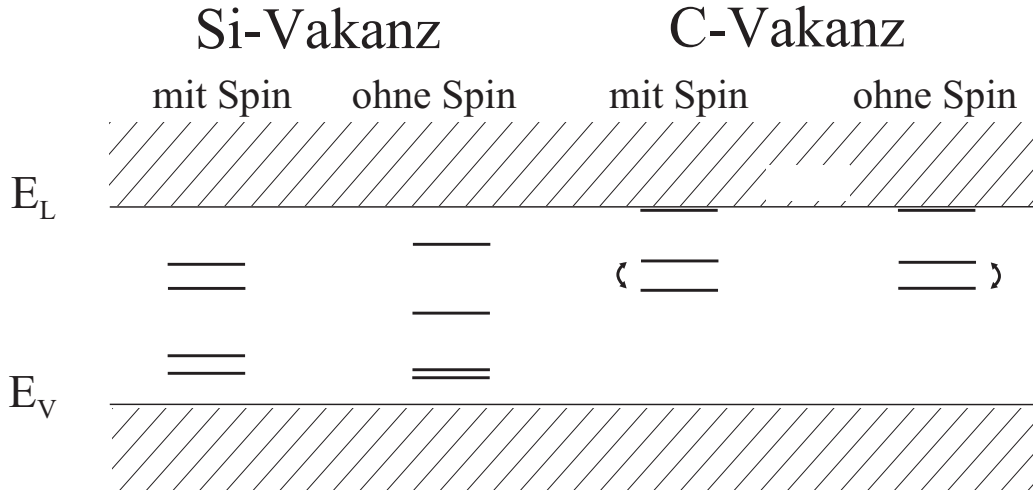


Abb. 4.2: Energieniveauschema der C- und Si-Vakanzen in 3C-SiC. Die Resultate wurden mit einer 216-atomigen Superzelle gewonnen, sowohl unter Anwendung der LDA (ohne Spin) als auch unter Anwendung der LSDA (mit Spin).

Energiebänder aus der großen BZ in die kleine BZ der Superzellenanordnung hat man es in der größeren Zelle mit einer direkten Bandlücke am Γ -Punkt zu tun. Der dortige Wert von 1.32 eV repräsentiert die LDA-Bandlücke. Anhand der Lokalisation der Einteilchen-Wellenfunktionen konnten wir die Defektzustände identifizieren. Für beide Vakanztypen und alle Ladungszustände liegt das a_1 -artige Defektband innerhalb des Valenzbandes und ist daher immer vollständig besetzt. Verursacht durch die Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung zeigt es entlang ΓX eine stark ansteigende (T_d -Symmetrie) bzw. abfallende (D_{2d} -Symmetrie) Dispersion. Das generelle Verhalten der Bänder ist sehr ähnlich zu dem der neutralen Vakanzen, wie wir bereits in Abschnitt 3.4 in Zusammenhang mit Abb. 3.6 diskutiert haben. Allerdings kommt nun der Effekt der unterschiedlichen Ladungszustände hinzu. Um diesen Effekt weiter zu analysieren haben wir die Tight-Binding-Darstellung (2.28) an die Bandstruktur in Abbildung 4.3 angefügt. Die daraus resultierenden Werte der Einteilchenniveaus ε_{a_1} und ε_{t_2} sowie die gegebenenfalls auftretenden Jahn-Teller-Aufspaltungen Δ_{JT} sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Für Si-Vakanzen erkennt man einen deutlichen Trend mit dem Ladungszustand q , bzw. mit der Besetzungszahl $n_q=2-q$ des t_2 -Niveaus. Beide Niveaus a_1 und t_2 verschieben sich mit zunehmender Besetzungszahl n_q kontinuierlich zu höheren Energien. Besonders auffällig dabei ist das lineare Verhalten des t_2 -Niveaus mit $\varepsilon_{t_2}(n_q) \approx \varepsilon_{t_2}(0) + n_q \times 0.2$ eV. Dieses Ergebnis ist in nahezu perfekter Übereinstimmung mit der Annahme der Linearität dieses Niveaus im Modell von Gl. (2.25). Wir erhalten für den dort definierten Parameter U aus unseren Einteilchenniveaus einen Wert von $U = 0.2$ eV, in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Gesamtenergierechnungen.

Die entsprechenden Resultate für die C-Vakanzen werden klar von dem ausgeprägten

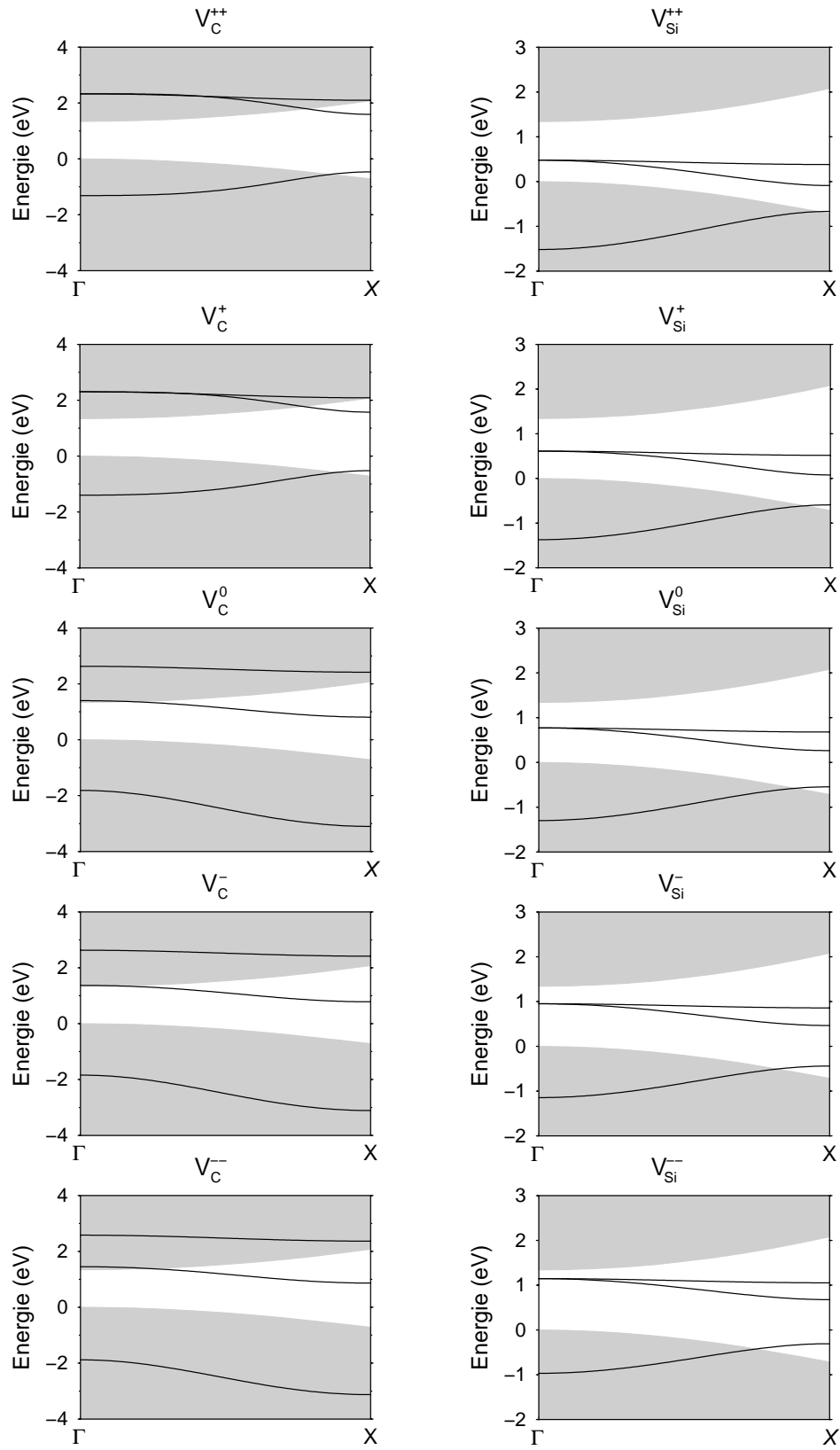


Abb. 4.3: DFT-LDA-Energiebandstrukturen entlang der Hochsymmetrierichtung ΓX in der BZ der 64-atomigen *sc*-Superzelle. Die projizierte Bandstruktur des ungestörten Kristalls ist schattiert dargestellt. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die b_2 -, e - und a_1 -artigen (D_{2d} -Symmetrie) oder die t_2 und a_1 -artigen (T_d -Symmetrie) Vakanzbänder.

Jahn-Teller-Effekt dominiert. Die mit ihm einhergehende Symmetriereduzierung zu D_{2d} hat nicht nur die Auswirkung, daß das vormalig dreifach entartete t_2 -Niveau in ein mit $\varepsilon_{b_2} = 0.66E_g$ deutlich innerhalb der Bandlücke liegendes b_2 -Niveau und ein mit $\varepsilon_e = -2.00E_g$ deutlich außerhalb der Bandlücke liegendes e -Niveau aufspaltet. Darüber hinaus ändert sich auch die Lage des a_1 -Niveaus erheblich. Beim Übergang von den positiv geladenen Vakanzen zur neutralen Vakanz wird es tief in das Valenzband heruntergedrückt. Dieses Verhalten kann als Widerspiegelung des Negativen- U -Verhaltens im Einteilchenbild interpretiert werden. Das für die Si-Vakanzen vorhandene kontinuierliche Ansteigen des Defektniveaus mit zunehmender Besetzungszahl n_q wird im Falle der C-Vakanzen durch die im neutralen Ladungszustand sprunghaft auftretende Änderung der atomaren Geometrie sowie der lokalen Bindungsverhältnisse unterbrochen. Dabei spaltet das Energieniveau b_2 vom t_2 -Niveau ab und wird erheblich abgesenkt, woraus auch im Einteilchenbild eine Änderung der Abfolge der Energieniveaus resultiert, ähnlich wie für die Umladungsniveaus in Abbildung 4.2.

Vakanz	ε_{a_1}	ε_{t_2}	Δ_{JT}
V_C^{--}	-3.88	1.61	1.04
V_C^-	-3.88	1.61	1.16
V_C^0	-3.88	1.62	1.13
V_C^+	-0.08	1.73	0.00
V_C^{++}	-0.04	1.73	0.00
V_{Si}^{--}	0.03	0.82	0.00
V_{Si}^-	-0.09	0.62	0.00
V_{Si}^0	-0.17	0.43	0.00
V_{Si}^+	-0.20	0.25	0.00
V_{Si}^{++}	-0.24	0.10	0.00

Tabelle 4.3: Defektniveaus und Jahn-Teller-Aufspaltung, wie sie aus einem Tight-Binding Fit an die DFT-LDA Bandstruktur resultieren (siehe Abschn. 2.5). Die Bandstrukturen wurden in einer 64-atomigen Supercelle bestimmt. Alle Werte sind in eV angegeben und auf das VBM bezogen.

Da wir einen Jahn-Teller-Effekt für die einfach positiv geladene C-Vakanz nur in der großen 216-atomigen Zelle erhalten konnten, sind die Ergebnisse in Tabelle 4.3 für diese Vakanz nicht korrekt. Der Grund dafür, warum es in der kleineren Zelle nicht gelingt, eine Aufspaltung des t_2 -Bandes am Γ -Punkt zu bewerkstelligen, wird anhand der Bandstruktur in Abbildung 4.3 deutlich. Das t_2 -Band überlappt in der 64-er Zelle vollständig mit dem Leitungsband. Konsequenterweise kann hier keine korrekte Besetzung der Defektzustände mit Elektronen erzielt werden. Dies gelingt erst in der größeren Zelle mit 216 Atomen, weil dort die Dispersion geringer ist und das t_2 -Band sich insgesamt nicht so tief im Leitungsband befindet. Außerdem benötigt man in der größeren Zelle nicht so viele \mathbf{k} -Punkte, wodurch ebenfalls die Gefahr falscher Besetzungen der Niveaus reduziert werden kann. So gesehen ist es ein glücklicher Umstand, daß ein $(2 \times 2 \times 2)$ MP-

Punktgitter im Falle der D_{2d} -Symmetrie nur einen einzelnen \mathbf{k} -Punkt innerhalb des irreduziblen Teils der BZ ergibt.

Die Einteilchenbandstruktur in Abb. 4.3 zeigt auch, warum eine korrekte Modellierung der negativ geladenen C-Vakanzen schwierig ist. Dazu müßte das e -Band mit einem oder zwei Elektronen besetzt werden, was aufgrund der Lage weit im Leitungsband nicht gelingt.

4.1.4 Hochspinzustände

Offenbar existieren im Falle der Si-Vakanzen in 3C-SiC keine Kräfte, die stark genug wären eine Jahn-Teller-Verzerrung zu verursachen. Im Rahmen der Genauigkeit unserer Rechnungen bewahren die Vakanzen V_{Si}^q die T_d -Symmetrie. Wie auch schon für die neutralen Vakanzen in Kapitel 3 liegt daher die Vermutung nahe, daß Austauscheffekte für diese Vakanzen bedeutungsvoll sind. Sie könnten dazu führen, daß die Elektronen in den lokalisierten t_2 -Zuständen ihren Spin so weit wie möglich parallel ausrichten, um so durch die attraktive Austausch-Wechselwirkung einen maximalen Energiegewinn zu erzielen (Hund'sche Regel). Um diesen Effekt zu untersuchen, haben wir mit den in LDA ausrelaxierten atomaren Geometrien LDA- und LSDA-Rechnungen am Γ -Punkt der 216-atomigen Superzelle durchgeführt und die Differenz der dabei resultierenden Gesamtenergien zu den LDA-Gesamtenergien in Tabelle 4.1 hinzuaddiert. Dieses Vorgehen ist sinnvoll, weil nur am Γ -Punkt die dreifache orbitale Entartung des t_2 -Niveaus vorliegt, wie sie für t_2 -Niveaus von Defekten in T_d -Symmetrie typisch ist. An anderen \mathbf{k} -Punkten in der BZ spaltet das t_2 -Band durch die Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung auf und die Bildung von Hochspinzuständen könnte aufgrund dieses künstlichen Effektes der Superzellenmethode verhindert werden. Die so resultierenden, um Austausch-Korrelations-Effekte korrigierten Gesamtenergien sind ebenfalls in Tabelle 4.1 angegeben.

Im Falle der C-Vakanzen sind die Spineffekte minimal. Die Ladungszustände $q = ++, 0, --$ haben einen Gesamtspin von $S = 0$, eine Situation die schon die LDA korrekt beschreibt, weswegen in diesen Fällen die Korrekturterme verschwinden. Die Vakanz V_C^+ mit Gesamtspin $S = 1/2$ erfährt eine Korrektur der Gesamtenergie von -0.02 eV.

Ganz ähnlich ist die Situation für die beiden Si-Vakanzen V_{Si}^{++} ($S = 0$) und V_{Si}^+ ($S = 1/2$). Sie erfahren Korrekturen von 0.00 eV und -0.07 eV in den Grundzustandskonfigurationen 1A_1 und 2T_2 . Für alle weiteren Ladungszustände erhält man Hochspinzustände. Die Grundzustandskonfigurationen hierfür sind, in der Sprache der vollständig quantenchemischen Behandlung des Defektmolekülmodells [8], 3T_1 ($S = 1, V_{Si}^0$), 4A_2 ($S = 3/2, V_{Si}^-$) und 3T_1 ($S = 1, V_{Si}^{--}$) mit Energiekorrekturen ΔE von -0.24 eV, -0.53 eV und -0.25 eV. Der Zusammenhang zwischen der Energieabsenkung ΔE und dem Gesamtspin S kann hierbei mit hoher Genauigkeit durch die Relation $\Delta E \approx -0.24 \text{ eV} \times S^2$ beschrieben werden. Die Austausch-Wechselwirkung, bzw. genauer die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung, hat auch eine Aufspaltung der Spinartung des t_2 -Niveaus in Spin-auf- und Spin-ab-Niveaus t_2^\uparrow und t_2^\downarrow zur Folge. In Abhängigkeit vom Ladungszustand beträgt sie 0.26 eV (V_{Si}^+), 0.49 eV (V_{Si}^0), 0.72 eV (V_{Si}^-) und 0.54 eV (V_{Si}^{--}). Für V_{Si}^- gibt es aufgrund von ESR- und EPR-Messungen deutliche Hinweise darauf, daß diese Vakanz tatsächlich einen Spin $S = 3/2$ und eine Umgebung mit T_d -Symmetrie besitzt [109, 112]. Andererseits ist der Hochspinzustand $S = 1$ für V_{Si}^0 experimentell (noch ?) nicht bestätigt. Insofern verhält sich die Si-Vakanz auch in dieser Hinsicht ähnlich wie die Vakanz in Diamant [69, 70, 71] (siehe auch Absch. 5.2).

Die Spineffekte haben auch Auswirkungen auf die Umladungsniveaus in Tab. 4.2 und Abb. 4.2. Die C-Vakanzen sind so gut wie nicht betroffen, aber die Si-Umladungsniveaus mit Beteiligung negativer Ladungszustände verändern ihre Lage erheblich. Der mit der Austausch-Wechselwirkung einhergehende Energiegewinn steigt quadratisch mit dem Spin S . Darum wird die einfach negativ geladen Si-Vakanz mit $S = 3/2$ gegenüber den Ladungszuständen 0 und $--$ ($S = 1$) energetisch bevorzugt, was zur Folge hat, daß sich die Umladungsniveaus ($0/-$) und ($-/-$) symmetrisch abstoßen. Das so resultierende Niveauschema ist nahezu identisch mit anderen *first principles*-Untersuchungen im Rahmen der Lokalen-Spindichte-Approximation [90].

4.2 4H-SiC

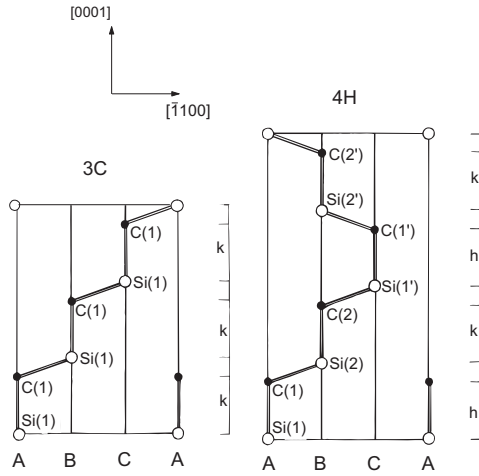


Abb. 4.4: Atomare Kettenstruktur des kubischen (3C-) und des hexagonalen (4H-) SiC-Polytyps. Die Atomorte befinden sich in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene. Die verschiedenen $(\bar{1}100)$ -Ebenen innerhalb der hexagonalen Einheitszelle sind mit A, B und C bezeichnet. Die Si-C-Doppelschichten in 4H-SiC haben kubischen (k) oder hexagonalen (h) Charakter.

Als Vertreter der hexagonalen SiC-Polytypen wird hier 4H-SiC näher untersucht. Die strukturellen Unterschiede zwischen 3C- und 4H-SiC werden anhand der Abbildung 4.4 deutlich, in der die Stapelfolgen der Si-C-Doppelschichten einander gegenübergestellt sind. Für den kubischen Polytyp erhält man die Abfolge ABC , für den hexagonalen hingegen $ABCB$. Als Konsequenz hieraus besitzt ideales 4H-SiC die Raumgruppe C_{6v}^4 und die atomare tetraedrische Struktur weicht geringfügig von der T_d -Struktur des 3C-SiC ab. Hieraus ergeben sich für die Vakanzen folgende Konsequenzen.

(i) Für beide Vakanztypen existieren nun zwei inäquivalente Gitterplätze h (Atome 1, 1' in Abb. 4.4) und k (Atome 2, 2').

(ii) Durch das Entfernen eines Atoms von seinem Gitterplatz wird die Punktgruppensymmetrie nun zu C_{3v} reduziert wird (im Gegensatz zu T_d im Falle des 3C-SiC) und das t_2 -Niveau ist

daher durch das Kristallfeld bereits leicht aufgespalten in ein einfaches a_1 -Niveau und ein zweifach entartetes e -Niveau.

(iii) Durch die geänderte Stapelfolge ist die Bandlücke für 4H-SiC sowohl in LDA ($E_g = 2.23$ eV) als auch experimentell ($E_g^{exp} = 3.27$ eV [106]) um ca. 1 eV größer als die entsprechenden Bandlücken in 3C-SiC. Unter anderem hat das zur Folge, daß in 4H-SiC auch die negativen Ladungszustände der C-Vakanzen energetisch stabil sind, im Gegensatz zu der Situation in 3C-SiC.

Alle hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit einer hexagonalen 128-atomigen Superzelle

Vakanz	Platz	b^1 (%)	b^2 (%)	b^3 (%)	p_1^1 (%)	p_1^2 (%)	p_1^3 (%)	E_{ges} (eV)
V_C^{--}	k	-3.0	-30.5	-3.5	7.7	0.8	8.6	2.68 (2.68)
	h	-3.0	-30.4	-1.9	9.1	1.6	5.8	2.74 (2.74)
V_C^-	k	-1.8	-15.5	-4.4	1.2	8.5	11.7	3.57 (3.50)
	h	-8.8	-2.4	-1.5	11.1	2.7	3.7	3.67 (3.59)
V_C^0	k	-2.5	-4.5	-3.0	9.7	10.9	11.7	4.03 (4.03)
	h	-2.7	-5.0	-2.5	10.5	9.8	10.1	4.15 (4.15)
V_C^+	k	2.5	1.4	2.3	3.8	4.3	4.5	2.71 (2.65)
	h	2.7	0.5	3.0	3.9	2.9	4.2	2.77 (2.71)
V_C^{++}	k	6.0	6.0	7.5	0.0	0.0	0.0	0.98 (0.98)
	h	5.9	5.9	6.1	0.0	0.0	0.0	1.03 (1.03)
V_{Si}^{--}	k	9.9	9.9	8.0	-0.5	-0.5	0.0	4.87 (4.63)
	h	8.3	8.3	7.6	0.4	0.4	0.0	4.92 (4.66)
V_{Si}^-	k	9.8	9.8	8.1	-0.2	-0.2	0.0	6.45 (5.96)
	h	8.8	8.8	7.7	0.4	0.4	0.0	6.43 (5.98)
V_{Si}^0	k	10.3	10.3	8.1	0.4	0.4	0.0	8.31 (8.05)
	h	9.6	9.6	8.0	0.8	0.8	0.0	8.23 (7.97)
V_{Si}^+	k	10.6	10.6	9.8	0.4	0.4	0.0	7.94 (7.84)
	h	10.5	10.5	9.2	0.6	0.6	0.0	7.81 (7.66)
V_{Si}^{++}	k	10.9	10.9	13.5	-0.2	-0.2	0.0	7.78 (7.78)
	h	11.5	11.5	10.5	0.3	0.3	0.0	7.58 (7.58)

Tabelle 4.4: Atomare Struktur in der Umgebung einer Vakanz V_X^q auf einem kubischen (k) oder hexagonalen (h) Gitterplatz in 4H-SiC für die drei inäquivalenten NN-Atome 1, 2 und 3 (in % der Bindungslänge). Die Gesamtenergie E_{ges} aus Gl. (2.20) ist in einer 128-atomigen Superzelle in LDA und in LSDA (in Klammern) berechnet worden.

und einem $(2 \times 2 \times 2)$ MP-Punktesatz berechnet.

4.2.1 Atomare Struktur

Aufgrund der erheblich reduzierten Symmetrie in 4H-SiC ist die Beschreibung der atomaren Relaxationsprozesse wesentlich komplizierter als für den kubischen Polytyp 3C. Das grobe prinzipielle Verhalten kann jedoch relativ einfach charakterisiert werden. Abgesehen von den negativ geladenen C-Vakanzen erzeugt das Entfernen eines der Atome von seinem Gitterplatz in etwa die gleichen lokalen Verschiebungen bzw. Verzerrungen wie im Falle des 3C-SiC. Dieses lokale Verhalten der Vakanzen wird allerdings überlagert von der gegenüber 3C-SiC veränderten Kristallstruktur mit C_{3v} -Symmetrie. Für die Si-Vakanzen folgt daraus, daß die *Outward*-Relaxation nun in einer Umgebung mit C_{3v} -Symmetrie stattfindet. Daher benötigt man zwei *breathing*-Parameter zur Beschreibung dieses Prozesses. In Tabelle 4.4, welche die wichtigsten Resultate unserer Untersuchungen an 4H-SiC

zusammenfaßt, sind das die beiden Parameter b^1 und b^3 . Der Unterschied zwischen beiden ist auf die veränderte Kristallstruktur, welche nun eine ausgezeichnete Achse besitzt, zurückzuführen. Ein prägnanter Unterschied zwischen den Gitterplätzen k und h ist nicht feststellbar. Dies ist wohl auch nicht zu erwarten, da die Bindungsanordnungen in den Vakanzumgebungen bis zu den zweitnächsten Nachbarn identisch sind. Zur Beschreibung der atomaren Verschiebungen haben wir wieder die in Abbildung 3.1 dargestellten Koordinaten verwendet und dabei die geringen Abweichungen von der idealen tetraedrischen Koordinierung in 4H-SiC vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, weil die Deformationen der Tetraeder gegenüber den Verschiebungen der Atome in der Nähe einer Vakanz klein sind [92, 113].

Abgesehen von der Vakanz V_C^{++} , für die das gleiche gilt wie für die Si-Vakanzen, sind die Verhältnisse bei den C-Vakanzen wesentlich unübersichtlicher. Für die einfach positiv geladene und die neutrale Vakanz resultiert aus der Überlagerung der lokalen defektinduzierten D_{2d} -Symmetrie mit der Kristallsymmetrie C_{3v} die Punktsymmetriegruppe C_{1h} , die, abgesehen von der identischen Abbildung, nur eine Spiegelung als Symmetrieoperation besitzt. Daher kann die Anzahl der Koordinaten, die zur Beschreibung der vier NN-Atome notwendig ist, durch die Symmetrie nur geringfügig eingegrenzt werden. Zwei der vier NN-Atome sind aufgrund der Spiegeloperation äquivalent, also müssen insgesamt die Verschiebungen von drei inäquivalenten NN-Atomen berücksichtigt werden. In Tabelle 4.4 sind die entsprechenden drei *breathing*-Mode-Parameter b^i und *pairing*-Mode-Parameter p_1^i aufgelistet. Die Parameter mit $i = 1$ repräsentieren die zwei äquivalenten Atome. Die beiden anderen Atome $i = 2, 3$ liegen in der Spiegelebene und haben ihre eigenen Parameter. Auch für 4H-SiC ist es nicht notwendig, den dritten Verschiebungsparameter p_2 zu berücksichtigen.

Die Verschiebungsparameter der Vakanzen V_C^{++} , V_C^+ und V_C^0 sind nahezu identisch mit denen in 3C-SiC (Tabelle 4.1), und der Wechsel von der *Outward*- zur *Inward*-Relaxation findet wie dort beim Übergang von der einfach positiv geladenen zur neutralen Vakanz statt.

Die negativ geladenen C-Vakanzen relaxieren ebenfalls innerhalb der C_{1h} -Symmetrie, zeigen aber kein D_{2d} -ähnliches Verhalten mehr. Würde die einfach negative Vakanz V_C^- in 3C-SiC existieren, so würde für sie eine Symmetriereduzierung zu D_{2d} nicht mehr genügen, um die Entartung ihres Grundzustandes aufzuheben. Dazu wäre eine zusätzliche Symmetriereduzierung notwendig, beispielsweise eine zu C_{2v} . Das ist qualitativ das, was im Falle von V_C^- in 4H-SiC geschieht. Eine der beiden NN-Atombindungen der neutralen Vakanz in D_{2d} -Symmetrie wird durch das hinzukommende Elektron noch verstärkt, während die andere etwas geschwächt wird. Die eine Paar-Bindungslänge beträgt ca. 2.6 Å, die andere ca. 2.9 Å, unabhängig davon, ob es sich um einen kubischen oder hexagonalen Gitterplatz handelt.

Die zweifach negative C-Vakanz schließlich verhält sich nochmal gänzlich anders. Ihre verzerrte atomare Struktur sieht lokal eher wie eine C_{3v} -Symmetrie aus. Eines der vier

NN-Atome verschiebt sich mit 30 % der Bindungslänge extrem weit auf die Vakanz zu. Der Abstand, den es dort zu den anderen drei NN-Atomen hat, ist mit 2.5 Å sogar noch geringer als die Atompaarbindungen der Vakanzen V_C^0 und V_C^- . In einem kubischen Gitter wie 3C-SiC wäre ein solches Verhalten verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in diesem Fall die Entartung des Grundzustandes einer zweifach negativ geladenen Vakanz bereits durch eine Symmetriereduzierung von T_d zu C_{3v} aufgehoben werden kann. In C_{3v} spaltet das dreifach orbital entartete t_2 -Niveau in ein einfaches a_1 - und ein zweifach entartetes e -Niveau auf. In dieser Konfiguration ist es möglich, einen nicht entarteten Grundzustand zu bilden, wenn das e -Niveau vollständig besetzt und das a_1 -Niveau nicht besetzt wird, d.h., wenn das e -Niveau energetisch unterhalb des a_1 -Niveaus liegt.

Allgemein ist festzustellen, daß die Vakanzen in 4H-SiC weitgehend vergleichbare atomare Verschiebungen verursachen wie in 3C-SiC. Der prägnanteste Unterschied ist die Existenz der negativ geladenen C-Vakanzen in 4H-SiC, welche in 3C-SiC wegen des kleineren Gaps in LDA/LSDA nicht stabil sind.

4.2.2 Hochspinzustände

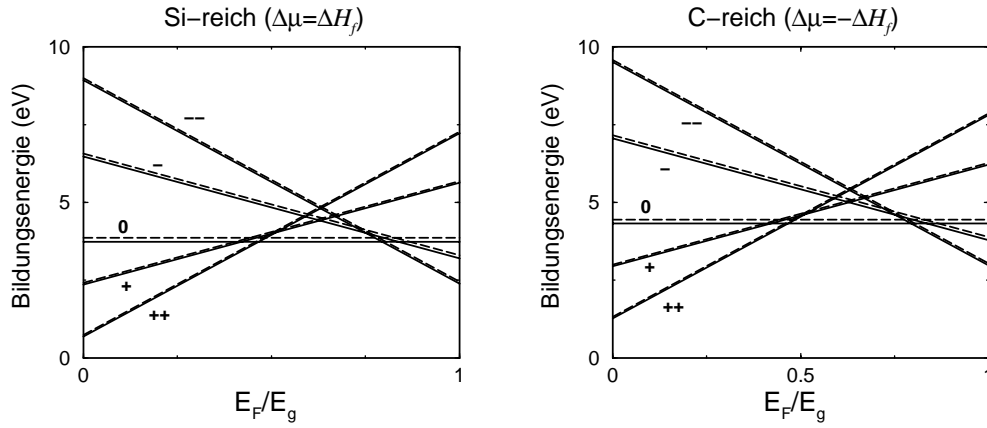
Die Berücksichtigung von Austauscheffekten mittels LSDA-Rechnungen ergibt dieselben Spinkonfigurationen wie in 3C-SiC. Im Falle der C-Vakanzen erhalten wir die Spins $S = 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0$ für die Ladungszustände $++, +, 0, -, --$, und im Falle der Si-Vakanzen $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 1$. Aufgrund ihres Bestrebens, bindende vollbesetzte Orbitale zu formen, kommen C-Vakanzen nur in den Niedrigspinzuständen $S = 0$ und $\frac{1}{2}$ vor. Entsprechend treten entweder gar keine Energieabsenkungen ΔE aufgrund des Austauscheffektes auf, oder sie sind mit $\Delta E = -0.06, -0.07$ eV für V_C^+, V_C^- auf kubischen Gitterplätzen und $\Delta E = -0.06, -0.08$ eV auf hexagonalen Plätzen recht gering.

Die Si-Vakanzen bilden dagegen Hochspinzustände und erreichen dadurch wesentlich stärkere Energieabsenkungen mit $\Delta E = -0.09, -0.25, -0.49, -0.24$ eV für $V_{Si}^+, V_{Si}^0, V_{Si}^-, V_{Si}^{--}$ auf kubischen Gitterplätzen und $\Delta E = -0.14, -0.26, -0.45, -0.25$ eV auf hexagonalen Gitterplätzen.

Jahn-Teller-Verzerrungen sind eine Konsequenz der Bildung neuer Bindungen in der Umgebung der Vakanz, wodurch die Symmetrie lokal reduziert wird. Die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung scheint hingegen die Tendenz zu besitzen, in der Umgebung der Vakanz eine atomare Konfiguration zu schaffen, die so hochsymmetrisch wie möglich ist. Dieses Verhalten haben wir festgestellt, indem wir die atomare Struktur in der Umgebung der Si-Vakanzen mittels einer LSDA-Rechnung bestimmten und die resultierenden atomaren Verschiebungen mit den LDA-Werten verglichen. Die LSDA-Rechnungen liefern eine lokale atomare Geometrie, die ein wenig mehr einer atomaren Konfiguration mit T_d -Symmetrie ähnelt als die korrespondierende Struktur in LDA.

Der Hochspinzustand ist für V_{Si}^- mit EPR- und ENDOR-Messungen bestätigt worden [90]. Dabei wurde auch festgestellt, daß die Magnetresonanz-Parameter für die Polytypen

(a)



(b)

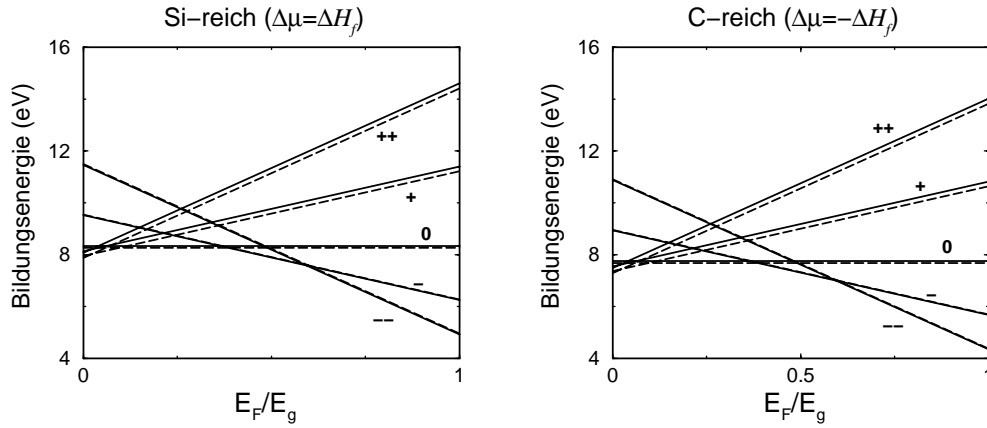


Abb. 4.5: Bildungsenergie der C-Vakanzen (a) und Si-Vakanzen (b) in 4H-SiC als Funktion der Position des Fermi-niveaus E_F für die zwei extremen Präparationsbedingungen $\Delta\mu = \Delta H_f$ und $\Delta\mu = -\Delta H_f$. (—): Vakanz auf kubischem Gitterplatz, (---): Vakanz auf hexagonalem Gitterplatz.

3C, 4H und 6H nahezu identisch sind. Das ist in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis einer nahezu identischen Umgebung der Si-Vakanzen in 3C- und 4H-SiC.

4.2.3 Energetisches Verhalten

Die Gesamtenergien der C- und Si-Vakanzen in 4H-SiC sind in Tabelle 4.4 angegeben, und Abbildung 4.5 zeigt die daraus resultierenden Vakanz-Bildungsenergien. Auch diese Resultate sind sehr ähnlich zu denen in 3C-SiC. Die auftretenden Abweichungen sind nur von der Größenordnung 0.1 eV und können nicht allein auf die Änderung der Stapelfolge der Doppelschichten zurückgeführt werden. Ebenso gut können Abweichungen dieser Größe auch mit der gegenüber 3C veränderten Superzelle und den unterschiedlichen \mathbf{k} -Punktsätzen für die Brillouinzone-Integration zusammenhängen. Die dennoch recht großen Unterschiede für die negativ geladenen Vakanzen V_X^- und V_X^{--} sind auf die Vergrößerung der Energiebandlücke zurückzuführen, denn die Gesamtenergien dieser

Ladungszustände sind in Tab. 4.4 relativ zur Leitungsbandkante E_L angegeben. Für die negativ geladenen C-Vakanzen resultiert aus der größeren Bandlücke noch die besondere Konsequenz, daß diese Ladungszustände in 4H-SiC tatsächlich existieren, im Gegensatz zur Situation in 3C-SiC.

Die Unterschiede zwischen kubischen und hexagonalen Gitterplätzen sind jedoch echte Konsequenzen der veränderten Stapelfolge. Allerdings betragen diese maximal 0.12 eV für V_C^0 und 0.20 eV für V_{Si}^{++} . Generell gilt, daß die Bildung einer C-Vakanz (Si-Vakanz) auf einem kubischen (hexagonalen) Gitterplatz energetisch etwas günstiger ist. Nur V_{Si}^{--} weicht von dieser Regel ab.

Was die Hubbard-Energie U betrifft, so tritt in 4H-SiC ein neues Phänomen auf. Wir finden ein negatives U nicht nur für die positiv geladenen C-Vakanzen, sondern auch für die negativen. Auf den kubischen (hexagonalen) Gitterplätzen erhält man $U = -0.41$ (-0.36) eV für die positiv geladenen C-Vakanzen und $U = -0.43$ (-0.45) eV für die negativ geladenen. Bei Berücksichtigung der Spineffekte reduzieren sich die Parameter etwas zu $U = -0.29$ (-0.24) eV und $U = -0.29$ (-0.29) eV.

4.2.4 Elektronische Struktur

Tabelle 4.5 gibt die Umladungsniveaus der C- und Si-Vakanzen an, in LDA und LSDA. Die daraus resultierenden Energieniveauschematas sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Variation der Werte in Abhängigkeit vom Gitterplatz k oder h

Niveau	C-Vakanz		Si-Vakanz	
	LDA	LSDA	LDA	LSDA
(++/+)	1.73, 1.74	1.68, 1.68	0.17, 0.23	0.06, 0.08
(+/0)	1.32, 1.38	1.37, 1.44	0.36, 0.42	0.20, 0.31
(0/-)	2.81, 2.78	2.74, 2.71	1.41, 1.47	1.19, 1.28
(-/-)	2.38, 2.35	2.45, 2.42	1.69, 1.76	1.94, 1.95

Tabelle 4.5: Umladungsniveaus (in eV) von C- und Si-Vakanzen auf kubischen (erster Wert) und hexagonalen (zweiter Wert) Gitterplätzen in 4H-SiC bezogen auf das VBM.

ist auch hier nur gering. Für Si-Vakanzen gibt es jedoch eine eindeutige Tendenz zu etwas höheren Niveaus für die hexagonalen Plätze. Im Mittel liegen die hexagonalen Werte um 0.06 eV näher an der Leitungsbandkante.

Durch das Auftreten eines negativen U 's auch für die negativen Ladungszuständen der C-Vakanz sind in 4H-SiC nicht nur deren Niveaus (++/+) und (+/0) sondern auch (0/-) und (-/-) gegenüber der normalen Reihenfolge vertauscht. Abgesehen von diesem Effekt sind die Niveaulagen in 4H-SiC nicht sehr verschieden zu denen in 3C-SiC (siehe Abb. 4.2). Die Positionen relativ zum Valenzbandmaximum sind für beide Polytypen ungefähr gleich. Nur die niedrigsten V_{Si} -Niveaus liegen um ca. 0.1 eV näher zur Valenzbandkante. Es scheint als ob die Umladungsniveaus der Langer-Heinrich-Regel [114] folgen, wonach durch die Lage der Niveaus tiefer Störstellen innerhalb der Bandlücke zweier Halbleiter die Valenzband-Diskontinuität dieser Materialien bestimmt werden kann. Die

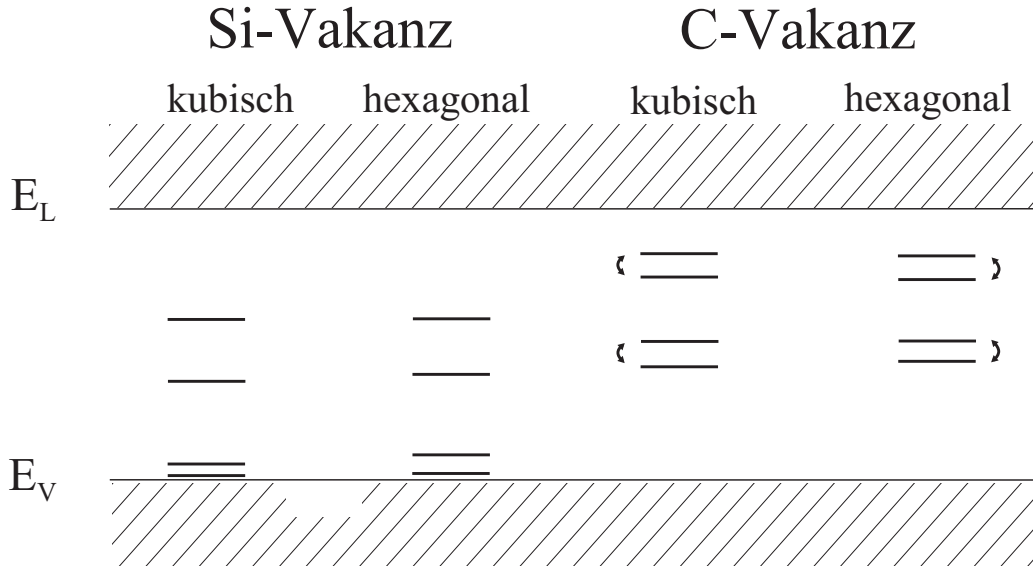


Abb. 4.6: Energieniveauschema der C- und Si-Vakanzen auf kubischen und hexagonalen Gitterplätzen des 4H-SiC.

Anwendung dieser Regel auf die niedrigsten Vakanzniveaus in 3C- und 4H-SiC ergibt ein konsistentes Bild mit der äußerst geringen Valenzband-Diskontinuität dieser Materialien aufgrund eines etwas tiefer liegenden Valenzbandmaximums für 3C-SiC [113, 115]. Es sind nur relativ wenige experimentelle Daten über Umladungsniveaus in SiC vorhanden. Außerdem wurde meistens an bestrahlten Proben gemessen, bei denen nicht davon ausgegangen werden kann, daß sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Daher ist es allgemein schwierig, ein negatives- U -Verhalten nachzuweisen. Es gibt jedoch *Deep Level Transient Spectroscopy*- (DLTS) Messungen, welche für n -dotiertes 4H-SiC zwei Umladungsniveaus beobachtet haben, die mit der C-Vakanz zusammenhängen könnten. Beide liegen mit $E_L - 1.49$ eV und $E_L - 1.65$ eV tief in der Bandlücke und besitzen Einfangquerschnitte von 10^{-14} und $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ [116]. Die Defekte sind stabil bis zu einer Ausheiltemperatur von 800–1300 K und sind neutral oder einfach positiv geladen. Der Vergleich mit unseren Daten in Tabelle 4.5 zeigt, daß es sich hierbei um das Umladungsniveau (+/0) der C-Vakanz handeln könnte.

Eine andere DLTS-Messung beobachtet in elektronenbestrahlten p -dotierten 4H-Proben Niveaus bei $E_V + 0.87$ eV und $E_V + 1.30$ eV mit einem Einfangquerschnitt von 7×10^{-16} und $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ [117]. Der niedrigere der beiden Werte könnte unseren Resultaten zufolge auf das V_{Si} -Niveau (0/–) zurückführbar sein, während für den höheren Wert sowohl das V_{Si} -Niveau (0/–) als auch das V_C -Niveau (0/+) in Frage kämen. Dieser Versuch, unsere Ergebnisse auf vorhandene experimentelle DLTS-Daten zurückzuführen, ist allerdings sehr spekulativ. Aber auch für die qualitative Diskussion von Vakanzen, die in Defektkomplexe eingebunden sind, könnten die berechneten Niveaus von Nutzen sein.

Kapitel 5

Angeregte Zustände und Vielteilcheneffekte

In diesem abschließenden Kapitel werden zwei Anwendungen der DFT in L(S)DA vorgestellt, welche im Grenzbereich der Gültigkeit dieser approximativen Grundzustandstheorie liegen bzw. schon über diese hinausgehen. Die erste Anwendung betrifft die Frage nach den Anregungszuständen einer Vakanz in SiC und verläßt daher den Bereich der Grundzustandseigenschaften dieses Systems. Die zweite Anwendung greift erneut die Frage nach dem Grundzustand der Vakanz $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ auf. Einerseits zeigen diese Vakanz keine Jahn-Teller-Verzerrung, andererseits wird aber auch in Frage gestellt, ob sie sich in einem Hochspinzustand mit $S = 1$ befinden [118, 8]. Stattdessen wird vermutet, daß Konfigurationswechselwirkungen für diese Vakanz eine große Rolle spielen und zu einem Singlett-Grundzustand führen.

5.1 Angeregte Zustände und Übergangsenergien

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist in ihrer ursprünglichen Formulierung nach Hohenberg, Kohn und Sham eine reine Grundzustandstheorie. Sie erlaubt exakte Aussagen nur über Grundzustandseigenschaften eines Systems zu machen, jedenfalls sofern das “wahre” Austausch-Korrelations-Funktional bekannt ist. Trotzdem ist es möglich, aus ihr zumindestens in einem approximativen Sinne auch Erkenntnisse über angeregte Zustände zu gewinnen. Den aus dem Kohn-Sham Formalismus resultierenden Eigenwerten ϵ_i kommt in strengem Sinne keine unmittelbare physikalische Bedeutung zu. Die Erfahrung mit Volumenkristallen zeigt aber, daß diese bis auf eine konstante Verschiebung zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen (SCISSORS-Operation) nahezu identisch sind mit den Einteilchenanregungsenergien der Elektronen und damit zumindestens die \mathbf{k} -Dispersion der Bänder richtig beschreiben.

Es ist daher naheliegend, die Möglichkeiten der DFT auch zur Bestimmung von Vakanz-Anregungszuständen und Intravakanz-Übergangsenergien zu nutzen. Dies gelingt, wenn man den angeregten Zustand als einen Grundzustand mit der Nebenbedingung, daß ein definierter Zustand im Valenzband unbesetzt bleibt, beschreiben kann.

Leider wird die Zuverlässigkeit solcher Rechnungen durch die unvermeidliche Verwendung einer Näherung für das unbekannte Austausch-Korrelations Funktional E_{xc} , in unserem Fall der Lokalen Spindichte Approximation (LSDA), eingeschränkt. Die LSDA beschreibt zwar Austausch-Korrelations-Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Allgemeinen mit hoher Präzision, unterschätzt jedoch die auftretenden Energiedifferenzen beim Übergang von besetzten zu unbesetzten Zuständen (Gap-Problem). Das hat eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Lage der Vakanzniveaus zur Folge. Diese Unbekannte könnte nur im Rahmen einer exakteren Behandlung der Vielteilcheneffekte (z.B. der GW-Näherung) beseitigt werden, was allerdings den Rahmen der Möglichkeiten dieser Arbeit überstiege. Allerdings ist auch denkbar, daß die stark lokalisierten Vakanzzustände durch die auftretenden Korrekturen in ähnlicher Art und Weise beeinflußt werden, sie also ungefähr derselben energetischen Verschiebung unterliegen, und sich daher im Endeffekt die Übergangsenergien zwischen solchen Zuständen kaum verändern.

Für lokalisierte Zustände lassen sich aber Anregungsenergien auch über Differenzen von Gesamtenergien formulieren. Intravakanz-Übergänge sind solche elektronischen Übergänge, bei denen ein Elektron aus einem lokalisierten Defektzustand in einen energetisch höherliegenden lokalisierten Defektzustand angeregt wird. Die Berechnung der zugehörigen Übergangsenergien ermöglicht einen direkten Vergleich mit experimentellen Werten, die üblicherweise durch Photolumineszenz (PL) Messungen gewonnen werden. Die Theorie kann hierbei helfen, zu klären, auf welche Defekte bestimmte PL-Linien zurückzuführen sind. Allerdings sind bereits für einen so einfachen Defekt wie die Vakanz umfangreiche Rechnungen notwendig, um die Vielzahl der möglichen Übergänge auch nur annähernd auszuloten.

Die Ursache für diese Komplexität besteht darin, daß in SiC eine ganze Reihe verschiedener Vakanztypen existiert, wobei die auftretenden Unterschiede (i.) chemischen, (ii.) elektronischen oder (iii.) kristallinen Ursprungs sein können.

- i Die chemische Natur einer Vakanz, d.h. die Art der sie umgebenden Atome, ist davon abhängig, ob ein Si- oder ein C-Atom entfernt wurde (V_{Si} , V_C).
- ii Üblicherweise kann jeder Vakanztyp in verschiedenen Ladungszuständen vorkommen, je nachdem, wieviele Elektronen von der Vakanz gebunden werden können (V_{Si}^q , V_C^q).
- iii Der die Vakanz umgebende Kristalltyp (3C, 4H) beeinflußt natürlich die Defekteigenschaften. Darüberhinaus gibt es in 4H-SiC inäquivalente Gitterplätze (kubisch k und hexagonal h), die getrennt betrachtet werden müssen.

Außerdem gibt es für jeden Vakanztyp eine ganze Reihe von möglichen internen Übergängen, wobei wir uns jedoch auf den jeweils energetisch niedrigsten von ihnen beschränkt haben.

Mit der Absicht, die Notation nicht unnötig zu verkomplizieren, haben wir im folgenden die Jahn-Teller-Aufspaltung der C-Vakanzen auch für den hexagonalen Polytyp 4H durch die symbolische Notation b_2 und e an Stelle von t_2 angedeutet. Streng genommen gilt diese Aufspaltung natürlich nur für die Symmetriereduzierung von T_d zu D_{2d} , wie sie für V_C^+ und V_C^0 in 3C-SiC auftritt.

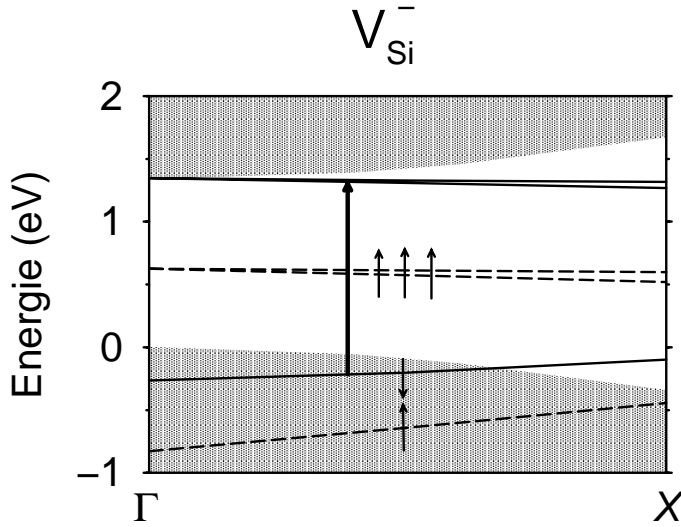


Abb. 5.1: Darstellung eines Intravakanz-Überganges am Beispiel der einfach negativ geladenen Silizium-Vakanz in SiC, V_{Si}^- , im Einelektronenbild. Zu sehen ist die Bandstruktur einer 216 atomigen Superzelle entlang der Richtung ΓX in der Brillouinzone in LSDA. Die schattierten Regionen bezeichnen die projizierte Bandstruktur des idealen Kristalls. Die durchgezogenen (gestrichelten) Linien repräsentieren die Spin-auf (Spin-ab) Vakanzbänder mit a_1 - oder t_2 -Charakter. Die Besetzung der Vakanzniveaus für den Grundzustand wird durch die senkrechten Pfeile angedeutet. Der große Pfeil stellt einen denkbaren optischen Übergang dar.

Um die Wechselwirkung zwischen Vakanzen in benachbarten Superzellen möglichst gering zu halten, haben wir alle Rechnungen auf Grundlage der größtmöglichen Superzellen durchgeführt, also 216-atomige Zellen für kubisches und 128-atomige Zellen für hexagonales SiC. Trotzdem ist die Dispersion der Energiebänder immer noch beträchtlich. Wie anhand der Abbildung 5.1 beispielhaft zu sehen ist, gilt dies insbesondere für das a_1 -artige Vakanzband innerhalb der Valenzzustände.

Zur Optimierung der atomaren Struktur wurde ein $(2 \times 2 \times 2)$ Monkhorst-Pack k -Punktesatz verwendet. Bei der Bestimmung der Anregungsenergien haben wir uns jedoch auf den Γ -Punkt beschränkt, um bei den notwendigen Spindichterechnungen eine korrekte Besetzung der Energieniveaus zu gewährleisten.

Außerdem ist es uns dadurch möglich, die Gesamtenergiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand einer Vakanz direkt mit der korrespondierenden Differenz der Einteilchen-Energieniveaus am Γ -Punkt zu vergleichen.

Sieht man einmal von den geringen energetischen Variationen ab, die durch die im nächsten Abschnitt diskutierten Multipllett-Effekte entstehen, ist es möglich, innerhalb der DFT-LSDA gute Abschätzungen des niedrigsten angeregten Zustands zu erhalten. Dazu optimiert man die totale Energie unter der Zwangsbedingung, daß ein Loch an Stelle eines Elektrons das mit a_1 assoziierte Einelektronorbital im Valenzband besetzt. Man betrachtet also die angeregte Konfiguration $a_1^1 t_2^{3-q}$ statt der Grundzustandskonfiguration $a_1^2 t_2^{2-q}$. Die Anregungsenergie $\hbar\omega$ für den Übergang zwischen beiden Konfigurationen

Vakanz	Spin	Übergang	3C: $\hbar\omega$ (eV)	4H: k, h : $\hbar\omega$ (eV)
V_{Si}^+	1/2	$a_1^2 t_2^\uparrow \rightarrow a_1^\downarrow t_2^{\uparrow\uparrow}$	1.41 (1.06)	1.42, 1.77
		$a_1^2 t_2^\uparrow \rightarrow a_1^\uparrow t_2^\downarrow t_2^\uparrow$	1.47 (1.27)	1.44, 1.74
V_{Si}^0	1	$a_1^2 t_2^{\uparrow\uparrow} \rightarrow a_1^\downarrow t_2^{\uparrow\uparrow\uparrow}$	1.42 (1.07)	1.44, 1.82
V_{Si}^-	3/2	$a_1^2 t_2^{\uparrow\uparrow\uparrow} \rightarrow a_1^\uparrow t_2^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_2^\downarrow$	1.60 (1.40)	1.57, 1.40
V_{Si}^{--}	1	$a_1^2 t_2^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_2^\downarrow \rightarrow a_1^\uparrow t_2^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_2^{\downarrow\downarrow}$	1.43 (1.23)	1.73, 1.68
V_C^{++}	0	$a_1^2 \rightarrow a_1^\uparrow t_2^\downarrow$	2.87	3.38, 2.85
V_C^+	1/2	$a_1^2 b_2^\uparrow \rightarrow a_1^\uparrow b_2^{\uparrow\downarrow}$	2.53	–
V_C^0	0	$a_1^2 b_2^{\uparrow\downarrow} \rightarrow a_1^\uparrow b_2^{\uparrow\downarrow} e^\downarrow$	3.61	4.28, 4.27

Tabelle 5.1: Die niedrigsten Intravakanz-Anregungen in 3C- und 4H-SiC. Die inäquivalenten Gitterplätze der Vakanz in 4H-SiC sind durch k und h bezeichnet. Für Vakanzen des Typs V_{Si}^q in 3C-SiC werden in Klammern auch die dispersionskorrigierten Werte angegeben.

erhält man durch eine *delta-self-consistent field* (Δ SCF) Methode [61] aus

$$\hbar\omega = E_{tot}^*(V_X^q) - E_{tot}^0(V_X^q). \quad (5.1)$$

Das Symbol \star bezeichnet hierbei den angeregten Zustand, und die 0 den LSDA-Grundzustand. Die Δ SCF-Methode sollte sehr gute Resultate für Intravakanz-Übergänge ergeben, da nur lokalisierte Zustände beteiligt sind. Außerdem werden durch diese Art der Energieberechnung auch elektronische Relaxationseffekte berücksichtigt [119]. Die Unterschätzung der Anregungsenergien wie im Falle von delokalisierten Zuständen sollte damit vermieden sein. Gemäß des Frank-Condon Prinzips haben wir bei der Bestimmung der Energie $E_{tot}^*(V_X^q)$ die Atome an ihren Gleichgewichtspositionen des Grundzustandes festgehalten. Daher entsprechen die berechneten Energien eher den in Absorptionsprozessen zu beobachtenden Übergängen und nicht, wie bei Photolumineszenz-Messungen, denen von Emissionsprozessen. Um den Einfluß atomarer Relaxationsprozesse abzuschätzen, haben wir am Beispiel der Vakanz V_{Si}^0 eine Testrechnung durchgeführt und die atomare Struktur im angeregten Zustand optimiert. Die dabei resultierenden Energiedifferenzen liegen nur in der Größenordnung von 0.02 eV, was im Vergleich zu der Gesamtgenauigkeit unserer Rechnungen von ca. 0.1 eV gering ist. Wir vernachlässigen daher im folgenden die Stokes-Verschiebung zwischen den Absorptions- und Emissionswerten.

In Tabelle 5.1 sind Ergebnisse für eine Auswahl von Vakanzen aufgelistet. Trotz der in 4H-SiC niedrigeren Symmetrie (C_{3v} für V_{Si}^q und C_{1h} für V_C^q) haben wir für den hexagonalen Polytyp dieselbe Notation wie für den kubischen Polytyp 3C verwendet.

Im Zuge der Untersuchungen machten wir die wichtige Beobachtung, daß die Energien, welche mit Gl. (5.1) gewonnen wurden, nahezu identisch sind mit der Differenz der Energien der am Übergang beteiligten Einteilchenniveaus $\varepsilon_{t_2} - \varepsilon_{a_1}$ ($\varepsilon_{b_2} - \varepsilon_{a_1}$), welche für den Grundzustand der entsprechenden geladenen Vakanz berechnet wurden. Das ist in Übereinstimmung mit Slater's *transition state* Regel [14].

Da jedoch die Defektbänder, insbesondere das a_1 -artige Energieband, trotz der großen Superzelle eine beträchtliche Dispersion zeigen, muß, im Gegensatz zu den Umladungsniveaus, für die hier betrachteten Anregungsenergien nach einem Weg gesucht werden, die Dispersion der Bänder zu korrigieren. Wir haben daher (zumindestens für die Si-Vakanzen) die gleich Prozedur wie bei der Bestimmung der Vakanzniveaus im Einteilchenbild angewendet. Aus einem Tight-Binding Fit an die Einelektronen-Bandstruktur wird auf die "wahre" Lage der Vakanzniveaus geschlossen. Die Differenz dieser Einteilchenniveaus ergibt somit eine Anregungsenergie, die (zumindestens teilweise) um die mit der Superzellenmethode künstlich eingeführte Vakanz-Vakanz Wechselwirkung korrigiert ist (siehe Abschnitte 2.5 und 3.2). Da auch noch ein Abgleich der elektrostatischen Potentiale erfolgen muß, ist der numerische Aufwand hierfür allerdings enorm hoch. Darum haben wir nur für die Vakanz V_{Si}^+ in 3C-SiC explizite Rechnungen durchführen, mit dem Resultat, daß für Übergänge eines a_1 -Elektrons mit Spin-ab die Energie um 0.20 eV, und für Spin-auf Elektronen um 0.35 eV abgesenkt werden muß (jeweils bezogen auf die Differenz der Energieniveaus am Γ -Punkt). Weil wir glauben, daß diese Korrekturwerte tendenziell entsprechende Korrekturen anderer in Tabelle 5.1 angegebener Si-Vakanzen des 3C-SiC repräsentieren, haben wir auch für sie in Klammern die um dieselben Werte korrigierten Übergangsenergien angegeben.

Interessanterweise variieren die resultierenden Energien kaum mit dem Ladungszustand q und dem Polytyp, besonders wenn man die Vakanzen in 4H-SiC mit kubischem Charakter (k) betrachtet. Offenbar beeinflußt das Hinzufügen oder Entfernen von Elektronen die beteiligten Energieniveaus a_1 und t_2 in ähnlicher Weise. Wie zu erwarten war, stimmen die Werte für Vakanzen in 3C-SiC eher mit den korrespondierenden 4H-SiC Vakanzen auf kubischen Gitterplätzen überein als mit denen auf hexagonalen Plätzen. Diese Regel gilt überraschenderweise aber nur für Si-Vakanzen.

Alle optischen Übergänge in Tabelle 5.1 sind erlaubte Dipolübergänge und können daher mit experimentellen Daten verglichen werden [120, 121, 122]. Son et al. messen in 3C-SiC eine PL-Linie bei 1.12 eV und ordnen sie einem Defekt mit Spin $S = \frac{1}{2}$ zu, vermutlich V_{Si}^+ [122]. Unsere Ergebnisse bestätigen diese Interpretationen. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse stimmen bzgl. des Spinzustandes und der Übergangsenergien sehr gut überein.

Ein breites PL-Band, welches ebenfalls im Bereich dieser 1.12 eV Linie auftritt, ist mit einem Defekt mit Spin $S = 1$ korreliert. Deshalb wurde spekuliert, daß es sich dabei um V_{Si}^0 handeln könnte [120, 123]. Unsere Daten widersprechen dieser Zuordnung zwar nicht, jedoch könnte es sich hierbei gemäß Tabelle 5.1 auch um einen Übergang in V_{Si}^{--} handeln. Letztere Interpretation wird nicht nur durch die sehr ähnlichen Energie- und Spin-Werte unterstützt, sondern auch durch die gehäuften Hinweise darauf, daß der Grundzustand der neutralen Silizium-Vakanz in 3C-SiC nicht ein $S = 1$ Triplett sondern vermutlich ein $S = 0$ Singlett ist [118] (siehe auch Abschn. 5.2).

Dieselben Autoren haben auch Messungen an 4H-SiC durchgeführt und dabei Defekte

mit Übergangsenergien von 1.35 und 1.44 eV gefunden. *Optisch detektierte Magnetresonanz* (ODMR) ergab hier den Gesamtspin $S = 1$. Auch in diesem Fall wird angenommen, daß es sich um einen internen Übergang der neutralen Si-Vakanz V_{Si}^0 handelt, wobei die inäquivalenten Gitterplätze k und h den geringe Unterschied zwischen den beiden gemessenen PL-Linien verursachen sollen. Unsere Ergebnisse widersprechen auch dieser Interpretation nicht vollständig, jedenfalls sofern man berücksichtigt, daß auch für 4H-SiC noch Korrekturen ähnlich denen in 3C-SiC notwendig wären, welche womöglich den recht großen Unterschied der Anregungsenergien für k - und h -Gitterplätze reduzieren könnte. Allerdings ist die Differenz der Übergangsenergien für V_{Si}^0 mit 0.38 eV so groß, daß die Son'sche Prognose sehr unwahrscheinlich ist, zumal ja vermutlich beide Werte nach unten korrigiert werden müßten.

Eine alternative Erklärung ergibt sich, wenn man auch in diesem Falle V_{Si}^{--} in Betracht zieht. Die berechnete gitterplatzinduzierte Aufspaltung der beiden Übergangsenergien stimmt ungefähr mit der gemessenen überein, und eine Korrektur der Banddispersion von ca. 0.3 eV könnte auch die Größenordnung der Energien mit dem Experiment in Einklang bringen.

Für 4H-SiC ist noch bemerkenswert, daß der Unterschied zwischen den Anregungsenergien für die inäquivalenten Gitterplätze k und h im Falle der Vakanz V_C^{++} so gewaltig ist, denn üblicherweise erwartet man bei Eigenschaften dieser Art eine nur geringe Abhängigkeit vom Gitterplatz. Diese Vakanz scheint ein Gegenbeispiel zu sein welches zeigt, daß durchaus nicht immer die Anzahl der Signale mit der Anzahl inäquivalenter Gitterplätze übereinstimmen muß. Eine solche "paradoxe" Situation ist auch experimentell an hochreinem MBE-gewachsenem 4H-SiC mit p-Dotierung beobachtet worden. Dort fand man einen einzigen scharf ausgeprägten PL-Peak (genauer, dessen Null-Phonon-Linie) bei 2.90 eV, aber eben nur einen, und nicht zwei [124, 125]. Aufgrund unserer Ergebnisse spricht einiges dafür, daß es sich hierbei um einen Übergang in der besagten Vakanz V_C^{++} handeln könnte. Erstens, weil V_C^{++} unter p-Dotierung der intrinsische Defekt mit der niedrigsten Formationsenergie ist (siehe Abb. 4.5), daher also in reinem SiC unter solchen Bedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht ein dominanter Eigendefekt sein sollte. Zweitens, weil der gemessene PL-Wert fast identisch ist mit dem von uns berechneten Wert von 2.85 eV. Und drittens, weil die andere Vakanz auf dem kubischen Gitterplatz eine Anregungsenergie besitzt, die mit 3.38 eV außerhalb des gemessenen Spektrums liegt, was erklären würde warum nur ein einzelne PL-Linie gefunden wurde und kein Dublett.

5.2 Magnetischer Jahn-Teller-Effekt

Für die neutrale Si-Vakanz in SiC (V_{Si}^0) und für die neutrale Vakanz in Diamant (V_C^0) ist trotz entartetem Grundzustand keine Jahn-Teller-Verzerrung der umgebenden atomaren Struktur festzustellen. Stattdessen finden spinabhängige LSDA-Rechnungen für diese Vakanz Minimum der Gesamtenergie für die Hochspinkonfiguration $a_1^2 t_2^{\uparrow\uparrow}$ der lokalisierten

Defektelektronen (siehe Kapitel 3 und Ref. [67, 126, 104]). Offenbar erzielen die zwei lokalisierten t_2 -Elektronen unter Beibehaltung der T_d -Symmetrie einen Energiegewinn durch ihre Austauschwechselwirkung und nicht durch einen Überlapp der stark lokalisierten hängenden Bindungen der C-Atome, was mit einer Symmetriereduzierung einhergehen würde. Vom Standpunkt der DFT-LSDA aus betrachtet scheint daher der Grundzustand des Systems aus lokalisierten Defektelektronen ein 3T_1 -Multipllett zu sein ¹.

Diese Erklärung entspricht zwar der Hund'schen Regel, ist aber in einer anderen Hinsicht sehr unbefriedigend. Das insgesamt sechsfach entartete t_2 -Niveau spaltet durch die Austauschwechselwirkung in zwei Niveaus mit dreifacher orbitaler Entartung auf, wovon das energetisch tieferliegende im neutralen Zustand der Vakanz aber nur mit zwei Elektronen besetzt ist. Das heißt aber, daß der Grundzustand weiterhin orbital entartet ist. Außerdem konnte der 3T_1 -Grundzustand der Si-Vakanz in SiC, der durch seinen Spin $S = 1$ in magnetischen Resonanzexperimenten, z.B. EPR, beobachtbar sein sollte, bisher experimentell nicht gefunden werden [109].

Für die Vakanz in Diamant gibt es sogar deutliche experimentelle Hinweise darauf, daß es sich bei dem Grundzustand nicht um einen Triplett-Zustand, sondern um den Singlett-Zustand 1E handelt. Eine der charakteristischsten Eigenschaften dieser Vakanz ist das optische Absorptionsband GR1 bei etwa 1.67 eV [127]. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um einen elektronischen Übergang aus dem 1E -Grundzustand in den angeregten Zustand 1T_2 handelt [5]. Das lokalisierte Elektronensystem hätte demnach den Gesamtspin $S = 0$ und wäre nicht paramagnetisch, im Gegensatz zu unseren Resultaten in Kapitel 3. Die tetraedrische Struktur in der Umgebung der Vakanz wird sowohl durch Untersuchungen des GR1-Signals an axial verspannten Proben bestätigt [127], als auch dadurch, daß experimentelle Resultate allein mittels der Multipletts 1E , 1A_1 , 3T_1 und 1T_2 , welche zur Symmetriegruppe T_d gehören, analysiert werden können [5].

Tatsächlich wurde kürzlich in einer theoretischen Untersuchung unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen der Singlett-Zustand 1E als Grundzustand der Si-Vakanz in kubischem SiC gefunden [118]. Und auch schon zuvor haben Rechnungen im Rahmen des Defektmolekülmodells für die Vakanz in Diamant [8] und für die Si-Vakanz in 3C-SiC [7] den Singlett-Zustand 1E als Grundzustand suggeriert.

Diese Resultate weisen darauf hin, daß Austausch- und Korrelationseffekte große Bedeutung für die Elektronensysteme der Vakanzen V_{Si} in SiC und V_C in C haben, die beide keiner statischen Jahn-Teller-Verzerrung unterliegen. Es ist auch möglich, daß dieses Phänomen allgemeinerer Natur ist und ebenfalls andere Vakanzen betrifft, die von kleinen Atomen in einer tetraedrischen Konfiguration umgeben sind und vier lokalisierte Elektronen besitzen. Kandidaten hierfür sind die einfach positiv geladenen Kation-Vakanzen V_X^+ in Gruppe-III-Nitriden XN ($X=B, Al, Ga$ und In) oder in InP . Ein weiterer Kandidat ist V_B^- in BN .

¹Obwohl die Multipllett-Nomenklatur der DFT fremd ist, wollen wir die aus der Vielelektronenbehandlung des Defektmoleküls stammende Bezeichnung hier verwenden.

Die DFT in LSDA ist nur in eingeschränktem Umfang in der Lage, definitive Aussagen über die Multiplett-Struktur des Grundzustandes eines Elektronensystems zu machen [128]. Eine Ursache hierfür ist, daß im Kohn-Sham-Formalismus der Grundzustand nicht direkt durch Vielteilchenwellenfunktionen repräsentiert wird. Man kann sich aber vorstellen, daß sich solch ein Zustand durch Slater-Determinanten aufbauen läßt, in die Kohn-Sham-Orbitale (siehe Gl. (1.7)) eingehen [14]. Insbesondere kann man aus den Kohn-Sham-Orbitalen für die Defektzustände a_1 und t_2 einzelne Slater-Determinanten zur Beschreibung der Vakanzelektronen konstruieren, um Anschluß an das Defektmolekülmodell zu gewinnen. Eine solche Slater-Determinante stellt aber im allgemeinen keinen reinen, sondern einen gemischten Symmetriezustand dar. Nur Multipletts, die ebenfalls aus einer einzelnen Determinante bestehen, können direkt beschrieben werden. Z.B. entspricht der Hochspinzustand $a_1^2 t_2^{\uparrow\uparrow}$ dem Multiplett 3T_1 , welcher durch eine einzelne Determinante beschrieben wird. Eine andere Ursache für die Schwierigkeiten, die Multiplett-Struktur in DFT-LSDA zu erhalten, liegt darin, daß Austausch- und Korrelations-Effekte in der LSDA zwar approximativ enthalten sind, aber nur in dem Umfang, wie sie für ein homogenes Elektronengas relevant sind. Es ist daher fraglich, inwiefern Konfigurationswechselwirkungen in einem lokalisierten Elektronensystem tatsächlich näherungsweise in LSDA beschrieben werden können, zumal die Konfigurationswechselwirkung ja eine Linearkombination verschiedener Zustände bedeutet und daher auch als Linearkombination verschiedener Determinanten dargestellt werden müßte, wodurch man wieder auf das Problem der Konstruktion einzelner Slater-Determinante aus Kohn-Sham-Orbitalen stößt.

Um zu prüfen, ob die DFT-LSDA nicht doch in der Lage ist, den durch einige theoretische Untersuchungen und durchs Experiment vorhergesagten Singlett-Grundzustand zu bestätigen, haben wir diesbezüglich eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden zunächst in LDA, also ohne Berücksichtigung von Spinpolarisierungseffekten, die atomaren Strukturen der Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ in einer 216-atomigen *sc*-Superzelle ausrelaxiert, sowohl unter Verwendung des Γ -Punktes zur BZ-Integration, als auch mit einem $(2 \times 2 \times 2)$ MP-Gitter. Die dabei resultierenden atomaren Geometrien sind identisch mit denen, welche in Abschnitt 3.4 vorgestellt wurden. Um der ausgeprägten Inhomogenität der Elektronendichte Rechnung zu tragen, haben wir die gleiche Prozedur auch nochmal unter Verwendung der Generalisierten Gradienten Approximation (*Generalized Gradient Approximation* (GGA)) durchgeführt [129]. Die dabei resultierenden atomaren Verschiebungen sind nahezu identisch mit den LDA-Werten, entsprechen also ebenfalls der in Abschnitt 3.4 besprochenen *Outward*-Relaxation in T_d -Symmetrie. Die Annäherung an das "wahre" XC-Funktional ändert also nicht die qualitativen Aussagen zur Gitterrelaxation. Die so aus LDA- und GGA-Rechnungen erhaltenen Energien stellen unsere Referenzwerte dar, bezüglich derer alle weiteren Energien angegeben werden.

Als nächstes wurden die Atome an den in LDA/GGA ausrelaxierten Positionen festgehalten und an dieser Struktur eine spinabhängige Energieminimierung unter Beibehaltung der T_d -Symmetrie durchgeführt. Mit beiden Approximationen, LSDA und spinabhängiger

Vakanz	Spindichte- näherung	ΔE_{ges}		ΔE_X		ΔE_C	
		$S = 1$	$M_S = 0$	$S = 1$	$M_S = 0$	$S = 1$	$M_S = 0$
$V_C:C$	LSDA	-0.25	-0.27	-0.76	-1.01	0.15	0.19
		(-0.33)	(-0.36)	(-0.70)	(-0.93)	(0.15)	(0.19)
	GGA	-0.34	-0.40	-0.84	-1.25	0.16	0.23
		(-0.41)	(-0.49)	(-0.79)	(-1.15)	(0.16)	(0.22)
$V_{Si}:SiC$	LSDA	-0.18	-0.21	-0.66	-1.07	0.12	0.18
		(-0.24)	(-0.29)	(-0.58)	(-0.92)	(0.12)	(0.18)
	GGA	-0.25	-0.35	-0.75	-1.42	0.13	0.23
		(-0.32)	(-0.43)	(-0.66)	(-1.25)	(0.13)	(0.22)

Tabelle 5.2: Energiebilanz der neutralen Vakanzen in Diamant und der neutralen Si-Vakanz in 3C-SiC für den Triplett-Zustand ($S = 1$) und den gemischten Symmetriezustand ($M_S = 0$). Die Änderungen der Gesamtenergie ΔE_{ges} relativ zu den DFT-LDA/GGA-Werten der relaxierten T_d -Struktur sind angegeben, sowie die entsprechenden Änderungen der Austauschenergie (ΔE_X) und Korrelationsenergie (ΔE_C). Zusätzlich zu den Ergebnissen eines $(2 \times 2 \times 2)$ MP-Gitters sind, in Klammern stehend, auch Resultate aus Γ -Punktsrechnungen angegeben. Alle Energien in eV.

GGA, erhalten wir unter diesen Bedingungen als energetisch günstigsten Zustand den schon diskutierten Hochspinzustand $S = 1$, der mit dem Triplett-Zustand 3T_1 des Defektmolekülmodells identifiziert werden kann. In Tabelle 5.2 sind die resultierenden Energieabsenkungen bezogen auf die korrespondierenden LDA/GGA-Werte angegeben. Wie man dort sehen kann, gewinnt das Elektronensystem im Triplett-Zustand 3T_1 hauptsächlich Energie aufgrund der Austauschwechselwirkung, was auch zu erwarten gewesen ist. In bezug auf die Korrelationsenergie ist der Hochspinzustand gegenüber den Werten ohne Spinpolarisierung ungünstiger. Insoweit sind die Ergebnisse nur nochmal eine Bestätigung dessen, was in Abschn. 3.4 bereits erörtert wurde. Die DFT in LSDA oder spinpolarisierter GGA ist mit der Einschränkung, die T_d -Symmetrie des Systems zu erhalten, nicht in der Lage, Spineffekte und Spinpolarisierungen zu beschreiben, die über den eben behandelten Hochspinzustand hinausgehen. Mit dieser Symmetriestriktion ist es unmöglich, andere Magnetisierungsdichten $m(\mathbf{x})$ zu erhalten als die eben beschriebene des 3T_1 -Triplets. So gesehen werden unter solchen Bedingungen diese Art Rechnungen immer zur Prognose eines Hochspinzustandes führen.

Es ist jedoch möglich, dem elektronischen System trotz der umgebenden atomaren Konfiguration mit T_d -Symmetrie weitergehende Freiheiten in der Wahl seiner Elektronen- und Magnetisierungsdichte zu gewähren. Dazu haben wir den Wellenfunktionen, genauer den Spinoren, die Möglichkeit gegeben, sich nach einer Punktgruppe mit geringerer Symmetrie als T_d zu transformieren. Durch die vergebliche Suche nach einem strukturellen Jahn-Teller-Effekt ist bereits bekannt, daß die Punktgruppen D_{2d} und C_{3v} für diese Vakanzen keine Veränderungen ergeben. Daher haben wir die Symmetrie noch weiter zu C_{2v}

reduziert. Praktisch sind wir dabei so vorgegangen, daß die Atome wiederum an ihren ausrelaxierten Positionen mit T_d -Symmetrie festgehalten werden. Um aber trotzdem für das elektronische System eine niedrigere Symmetrie zuzulassen, haben wir als Startkonfiguration eine Spin-auf-Dichte $n_\uparrow(\mathbf{x})$ und eine Spin-ab-Dichte $n_\downarrow(\mathbf{x})$ so vorgegeben, daß daraus eine Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{x}) = n_\uparrow(\mathbf{x}) - n_\downarrow(\mathbf{x})$ resultiert, die der reduzierten räumlichen Symmetrie C_{2v} entspricht. Die Punktgruppe C_{2v} besteht aus vier Symmetrioperationen, welche, ähnlich wie D_{2d} , die vier NN-Atome der Vakanz in Paare von jeweils zwei äquivalenten Atomen arrangiert. Aber im Gegensatz zu D_{2d} (oder auch T_d) sind die beiden Atompaare untereinander durch keine Symmetrioperation miteinander verknüpft. Diese Eigenschaft hat die wichtige Konsequenz, daß es dem System nun erlaubt ist, in Abhängigkeit vom Spin der Elektronen Wellenfunktionen zu bilden, die gänzlich an einem Paar der vier NN-Atome lokalisiert sind. Genau solch ein Verhalten finden wir schließlich auch für das auskonvergierte elektronische System. Die zwei Elektronen, welche in T_d das entartete t_2 Niveau innerhalb der Bandlücke besetzen, bilden nun räumlich getrennte Orbitale mit entgegengesetztem Spin. Die Situation ist im oberen Teil der Abbildung 5.2 dargestellt.

Wie man in Abbildung 5.2 deutlich sieht, sind die Spin-auf- und die Spin-ab-Wellenfunktion (Spinoren) räumlich voneinander getrennt. Abgesehen von der unterschiedlichen Lokalisation sind sie aber identisch. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß mit einer Drehung um 180° und der gleichzeitigen Umkehr der Elektronenspins beide Spinoren, welche in der oberen Zeile der Abbildung 5.2 zu sehen sind, aufeinander abgebildet werden können. Es handelt sich also nicht um eine C_{2v} -Symmetrie, sondern tatsächlich um die zweiwertige (double valued) Punktgruppe D'_{2d} . Entsprechend spaltet das entartete t_2 Niveau in einfache Niveaus auf, von denen die zwei niedrigsten (energetisch identischen) Niveaus mit Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind. Die daraus resultierende elektronische Konfiguration hat die Eigenschaft, am Ort der Vakanz eine endliche Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{x})$ zu besitzen, wie man anhand der Abb. 5.2 sehen kann. Das Raumintegral über $m(\mathbf{x})$ verschwindet allerdings. Dieses Verhalten bedeutet jedoch nicht etwa, daß das System einen Gesamtspin $S = 0$ besitzt, sondern nur, daß die Projektion M_S des Gesamtspins verschwindet. Über den Gesamtspin selber kann hier nur ausgesagt werden, daß er aus einer Mischung unterschiedlicher Spinzustände besteht. Darum bezeichnen wir diese elektronische Konfiguration in Tabelle 5.2 und auch im weiteren Text mit $M_S = 0$ oder nennen sie auch den "gemischten Zustand". Ihre Energiebilanz ist in Tabelle 5.2 angegeben. Wie man erkennt, ist die Energieabsenkung, welche die elektronische Konfiguration mit $M_S = 0$ gegenüber den LDA/GGA-Werten erzielt, tatsächlich größer als diejenige des Hochspinzustandes $S = 1$.

Die untere Zeile der Abbildung 5.2 zeigt die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der zwei Elektronen, welche die im Valenzband liegenden a_1 -artigen Vakanzzustände besetzen. Überraschenderweise besitzen auch diese beiden Elektronen die deutliche Tendenz, sich voneinander zu separieren, und zwar in gleicher Weise wie die t_2 -Elektronen, wenn

auch nicht in derselben Ausprägung. Genauer gesagt hält sich das Spin-auf-Elektron des a_1 -Niveaus bevorzugt an dem Atompaar auf, an dem auch das t_2 -artige Spin-auf-Elektron lokalisiert ist, und gleiches gilt für die Spin-ab-Elektronen dieser Zustände. Die Defektelektronen zeigen also das Bestreben, durch Anhäufung von Spin-auf-Elektronen an einem Atompaar und von Spin-ab-Teilchen am anderen Atompaar eine starke lokale Spinpolarisation zu erzeugen. An diesem Prozeß sind darüberhinaus auch noch die ausgebreiteten Kristallelektronen des Valenzbandes beteiligt. Betrachtet man diejenigen delokalisierten Kristallelektronen, welche Einteilchenenergien in der Nähe des a_1 -Zustandes besitzen, so stellt sich heraus, daß auch unter diesen die Spin-auf-Elektronen eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Region der lokalisierten Spin-auf-Elektronen besitzen, und entsprechendes gilt für die Spin-ab-Elektronen. Die Spinpolarisierung betrifft also nicht nur das Teilsystem der lokalisierten Defektelektronen, sondern auch die delokalisierten Kristallelektronen über einen weiten Bereich der Einteilchenenergien. Ein Maß dafür, wie stark das Valenzelektronensystem insgesamt polarisiert ist, erhält man durch das Raumintegral über den Betrag der Magnetisierungsdichte $P = \int |m(\mathbf{x})| d\mathbf{x}$. Für den Hochspinzustand 3T_1 mit $S = 1$ hat diese Größe exakt den Wert $P = 2.0$. Die Polarisation wird in diesem Fall nur durch die zwei lokalisierten Elektronen mit parallelem Spin verursacht. Ein Übergreifen der Spinpolarisierung auf die Umgebung wird durch die zugrundeliegende T_d -Symmetrie verhindert. Ganz anders ist die Situation für die andere Konfiguration mit D'_{2d} -Symmetrie und $M_S = 0$. Für sie erhält man mit $P = 2.7$ einen Wert deutlich größer als 2.0, was auf die eben besprochene umfassende Spinpolarisation des gesamten lokalen elektronischen Systems zurückzuführen ist. Wir vermerken, daß im Defektmolekülmodell die umgebenden delokalisierten Kristallelektronen keinen Beitrag zur Spinpolarisierung leisten.

Der Energiegewinn für beide hier untersuchten Konfigurationen geht mit einer starken Spinpolarisierung des Elektronensystems einher und ist insofern durch Austausch- und Korrelationseffekte verursacht. Um zu untersuchen, wieviel davon auf die Austausch-Wechselwirkung und wieviel auf Korrelationseffekte zurückzuführen ist, haben wir in Tabelle 5.2 auch die Änderung der Austauschenergie E_X und der Korrelationsenergie E_C bezogen auf die LDA/GGA-Werte angegeben. Der Energiegewinn wird für den Hochspinzustand $S = 1$ im wesentlichen durch die Austauschenergie verursacht. Die Korrelationseffekte machen diesen Zustand dagegen etwas ungünstiger. Erstaunlicherweise bietet sich für den Zustand mit $M_S = 0$ ein ähnliches Bild. Die Austauschenergie wird noch weiter abgesenkt als im Falle der Konfiguration mit $S = 1$, während die Korrelationsenergie im Gegenzug nur in sehr geringem Umfang ungünstiger wird. Diese Tendenz wird durch die Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen noch verstärkt, was darauf hinweist, daß Austausch- und Korrelations-Effekte, die über diejenigen des homogenen Elektronengases hinausgehen, eine wichtige Rolle spielen.

Es ist auf den ersten Blick nicht zu erkennen, warum der Zustand mit $M_S = 0$ eine stärkere Absenkung der Austauschenergie erfährt als der Hochspinzustand mit $S = 1$.

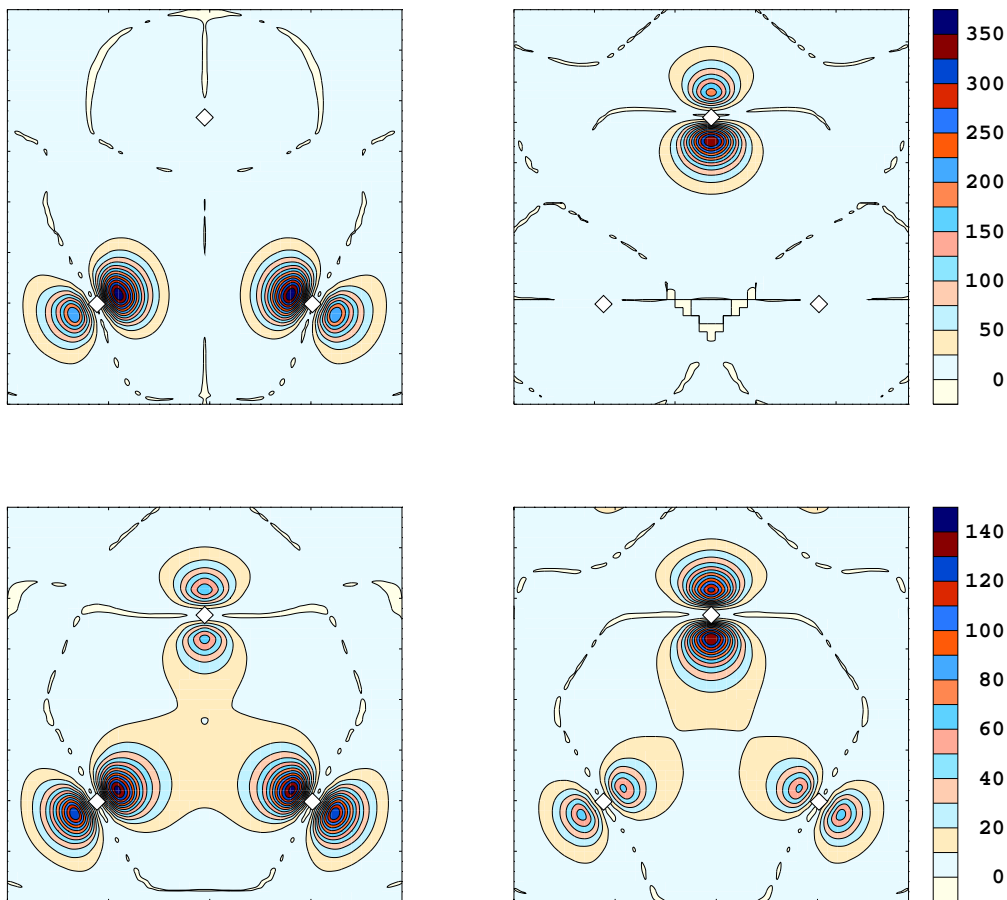


Abb. 5.2: Höhenlinienplot des Quadrats der Spin-auf (links) und Spin-ab (rechts) Wellenfunktionen des Zustandes mit $M_S = 0$. Dargestellt ist eine der (111) -Ebenen, welche drei der vier nächsten Nachbaratome der Si-Vakanz in SiC enthält. Die obere (untere) Zeile zeigt den t_2 (a_1)-artigen Zustand. Die Diamantsymbole bezeichnen die Positionen der C-Atome.

Man könnte im Gegenteil sogar vermuten, daß der in Abbildung 5.2 dargestellte Zustand ($M_S = 0$) eine geringere Austausch-Wechselwirkung besitzt, da die zwei Elektronen in den t_2 -artigen räumlich separierten Orbitalanteilen der Spinoren entgegengesetzten Spin besitzen. Die zwei Elektronen, welche die a_1 -artigen Spinoren besetzen, sind aber in ähnlicher Weise nach Spinzustand räumlich getrennt, und auch die delokalisierten Kristallelektronen weisen in der unmittelbaren Umgebung der Vakanz eine solche Tendenz auf. Insgesamt kommt es daher zu einer räumlichen Separation und Konzentration von Elektronen gleichen Spins. Hierin liegt der Schlüssel zum Verständnis der gegenüber dem Hochspinzustand $S = 1$ stärkeren Austausch-Wechselwirkung des Zustandes $M_S = 0$.

Über die Bedeutung des gemischten Zustandes mit $M_S = 0$ für die Frage nach dem Grundzustand der Vakanz $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ ist bisher noch nichts gesagt worden. Man kann versuchen die Ergebnisse zu interpretieren, indem man sie aus der Perspektive des Defektmolekülmodells betrachtet [8, 7] (siehe hierzu auch Absch. 2.5). Dann reduziert sich das Vielelektronensystem auf die vier an der Vakanz lokalisierten Elektronen in den

Zuständen a_1 und t_2 (bzw. den Zuständen, die durch Symmetriereduzierung aus t_2 folgen). Die Vierelektronenwellenfunktion dieses Teilsystems wird durch eine Slater-Determinante repräsentiert, die aus den vier Einelektronenwellenfunktionen (mit Spin) aufgebaut ist, welche in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Wie jedoch bereits diskutiert wurde, stellt eine solche Slater-Determinante im allgemeinen keinen reinen Symmetriezustand des Vierelektronensystems dar. Sie ist vielmehr eine Mischung aus Mehrelektronenwellenfunktionen unterschiedlicher Symmetrie [128]. In dem hier betrachteten Fall der Konfiguration $a_1^2 t_2^2$ kommt eine Mischung der Multipletts 1A_1 , 1E , 3T_1 und 1T_2 in Frage [8, 5]. Abgesehen vom Triplett 3T_1 ($S = 1$) gehören alle anderen in der Mischung enthaltenen Multipletts zu Singlett-Zuständen ($S = 0$). Aus Tabelle 5.2 wissen wir aber, daß die Gesamtenergie des Triplets $S = 1$ größer ist als die des gemischten Zustandes mit $M_S = 0$, in den außer 3T_1 nur Singlett-Zustände einmischen. Daraus kann hier der Schluß gezogen werden, daß wenigstens einer der einmischenden Zustände mit $S = 0$ eine niedrigere Gesamtenergie besitzt als das Triplett 3T_1 . In der Terminologie des Defektmolekülmodells prognostizieren unsere Daten daher, unabhängig von der Art der Approximation für Austausch und Korrelation, ein Singlett als Grundzustand der neutralen Vakanzen $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$. Die Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen, die der Inhomogenität des Elektronensystems partiell Rechnung tragen, ergeben sogar einen etwas größeren Energieunterschied zugunsten der Singletts.

Eine weitere Vereinfachung des Problems erreicht man, indem man nur die zwei t_2 -artigen Elektronen betrachtet. Sie besetzen die beiden in der oberen Zeile der Abbildung 5.2 dargestellten t_2 -artigen Kohn-Sham-Orbitale ϕ_\uparrow und ϕ_\downarrow des Zustandes $M_S = 0$, aus denen mittels der (2×2) Slater-Determinante

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_\uparrow(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_\uparrow(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_\downarrow(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_\downarrow(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (5.2)$$

eine Darstellung der Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$ dieses Zweielektronensystems konstruiert werden kann. Dazu wurden hier die Spinvariablen σ_1 und σ_2 sowie die Spinzustandsfunktionen α für den Zustand Spin-auf und β für den Zustand Spin-ab eingeführt. Um zu analysieren, aus welchen reinen Symmetriezuständen (oder Multipletts) dieser gemischte Zustand besteht, drücken wir die Orbitale $\phi_\uparrow(\mathbf{r})$ und $\phi_\downarrow(\mathbf{r})$ durch Linearkombinationen der Orbitale $t_{2i}(\mathbf{r})$, $i = x, y, z$ aus Gl. (2.27) des Defektmolekülmodells aus. Addiert man die Orbitale t_{2x} und t_{2y} , so erhält man einen Zustand, der an zwei der vier NN-Atome der Vakanz lokalisiert ist. Subtrahiert man sie, resultiert ein an dem anderen Atompaar lokalisierter Zustand. Daher können wir $\phi_\uparrow(\mathbf{r})$ und $\phi_\downarrow(\mathbf{r})$ beispielsweise in der Form $\phi_\uparrow(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}}(t_{2x} + t_{2y})$ und $\phi_\downarrow(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}}(t_{2y} - t_{2x})$ darstellen. Setzt man dies in den Zweielektronenzustand (5.2) ein und entwickelt die Determinante, so erhält man

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{8}} [t_{2y}(\mathbf{r}_1)t_{2y}(\mathbf{r}_2) - t_{2x}(\mathbf{r}_1)t_{2x}(\mathbf{r}_2)] \{ \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \} + \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{8}} [t_{2x}(\mathbf{r}_1)t_{2y}(\mathbf{r}_2) - t_{2y}(\mathbf{r}_1)t_{2x}(\mathbf{r}_2)] \{ \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die obere Zeile auf der rechten Seite von Gl. (5.3) transformiert sich gemäß der irreduziblen Darstellung E und repräsentiert einen Gesamtspin $S = 0$. Sie entspricht dem Singlett-Zustand 1E . Die untere Zeile repräsentiert dagegen den Triplett-Zustand 3T_1 mit Gesamtspin $S = 1$ und Spinprojektion $M_S = 0$. Die Wellenfunktion (5.2) mit gemischter Symmetrie kann daher als Linearkombination der reinen Symmetriezustände 1E und 3T_1 in der Form

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_{[{}^1E]}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) + \Psi_{[{}^3T_1]}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \right\} \quad (5.4)$$

geschrieben werden [128]. Wie in Ref. [128] gezeigt ist, besteht die Gesamtenergie eines gemischten Symmetriezustandes ebenfalls aus einer Linearkombination der Energien der einmischenden reinen Symmetriezustände. Auf die hiesige Situation übertragen gilt daher

$$E_{mix} = \frac{1}{2} \left\{ E({}^1E) + E({}^3T_1) \right\}, \quad (5.5)$$

wobei E_{mix} für die Energie des gemischten Symmetriezustandes $M_S = 0$ steht, welche in Tabelle 5.2 angegeben ist. Die Energie $E({}^3T_1)$ des Multipletts 3T_1 kann hingegen mit der ebenfalls dort angegebenen Energie des Hochspinzustandes $S = 1$ identifiziert werden. Somit ist man in der Lage, aus Gl. (5.5) die Gesamtenergie des 1E -Zustandes zu bestimmen. In Tabelle 5.3 sind die Gesamtenergiedifferenzen aufgelistet, die man auf diese Weise aus den Daten der Tabelle 5.2 erhält.

Vakanz	Näherung	$\Delta E({}^3T_1)$	$\Delta E({}^1E)$
$V_C:\text{C}$	LSDA	-0.25	-0.29
		(-0.33)	(-0.39)
	GGA	-0.34	-0.46
		(-0.41)	(-0.57)
$V_{Si}:\text{SiC}$	LSDA	-0.18	-0.24
		(-0.24)	(-0.34)
	GGA	-0.25	-0.45
		(-0.32)	(-0.54)

Tabelle 5.3: Vergleich der Gesamtenergien der Multipletts 3T_1 und 1E . Die Änderungen der Gesamtenergien $\Delta E({}^3T_1)$ und $\Delta E({}^1E)$ relativ zu den DFT-LDA/GGA- Werten der ausrelaxierten T_d -Struktur sind in eV angegeben.

Das einfache Zweielektronenmodell ergibt einen geringen Energieunterschied zwischen den Multipletts 3T_1 und 1E zugunsten des Spinsingletts 1E . Dieses prinzipielle Verhalten finden wir für beide Vakanzen, $V_C:\text{C}$ und $V_{Si}:\text{SiC}$, innerhalb beider Approximationen, LSDA und GGA. Für $V_C:\text{C}$ liegt die Energiedifferenz bei ca. 0.05 eV in LSDA und 0.14 eV mit GGA. Diese Werte stimmen sehr gut mit einer experimentellen Analyse überein, in der für die Aufspaltung der beiden Multipletts ein Energiebereich von 0.04–0.2 eV gefunden wurde [130]. Die entsprechende Energiedifferenz der Vakanz $V_{Si}:\text{SiC}$ ist mit

ca. 0.08 eV in LSDA und 0.2 eV mit GGA etwas größer als die für $V_C:\text{C}$.

Die spinpolarisierten GGA-Resultate ergeben interessanterweise eine größere Energiedifferenz zwischen den Multipletts, woraus wir ableiten, daß dieses Phänomen kein Artefakt der Unterschätzung von Inhomogenitäten in der LSDA ist, sondern einen realen Effekt darstellt.

Vom Standpunkt der Dichtefunktionaltheorie aus betrachtet ist das Phänomen jedoch wesentlich vielschichtiger, als es durch das sehr einfache Zweielektronensystem dargestellt wird. Der Haupteffekt besteht in der ausgeprägten Magnetisierung, die bei weitem nicht nur durch die zwei t_2 -Elektronen verursacht wird, wie weiter oben gezeigt wurde. Auch die zwei a_1 -Elektronen tragen erheblich zur Magnetisierung bei, und darüberhinaus können auch die Beiträge der umgebenden Kristallelektronen keinesfalls vernachlässigt werden. Es handelt sich um einen Vielteilcheneffekt, der durch die Magnetisierung des Vakanzsystems einen Energiegewinn erzielt, der auf die Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung aller beteiligten Elektronen zurückzuführen ist.

Ermöglicht wird die Magnetisierung erst durch die Symmetriereduzierung des entarteten elektronischen Systems von T_d zu D'_{2d} . Damit geht ein Energiegewinn einher, der durch die veränderte Austausch-Korrelations-Wechselwirkung bewirkt wird. Insofern ähnelt das Phänomen dem strukturellen Jahn-Teller-Effekt, nur daß die Symmetriereduzierung nicht die atomare Konfiguration, sondern die elektronische Konfiguration betrifft und eine erhebliche lokale Magnetisierung (in Analogie zur lokalen Verzerrung des strukturellen Jahn-Teller-Effektes) zur Folge hat. Aus diesen Gründen bezeichnen wir diesen Effekt hier als einen magnetischen Jahn-Teller-Effekt.

Es besteht die Hypothese, daß der 1E Grundzustand der Vakanzelektronensysteme $V_C:C$ und $V_{Si}:SiC$ auf die Konfigurationswechselwirkung zurückzuführen ist [118, 8]. Die Bestätigung eines solchen Grundzustandes innerhalb der DFT-LSDA, wenn auch mit erheblichen Einschränkungen wie der Betrachtung eines Zweielektronensystems, wirft daher die Frage auf, inwiefern in dieser Theorie auch Effekte der Konfigurationswechselwirkung beschrieben werden können. Wenn es wirklich stimmt, daß die Konfigurationswechselwirkung die wesentliche Ursache für die Stabilisierung des Singlett-Zustandes ist, so wird sie offenbar teilweise auch in DFT-LSDA-Rechnungen berücksichtigt. Dazu ist es jedoch notwendig, dem elektronischen System genügend Variationsfreiheit zu geben, wie es in diesem Fall durch die Vorgabe zweier Dichten $n_\uparrow(\mathbf{x})$ und $n_\downarrow(\mathbf{x})$ statt nur einer sowie durch die Reduzierung der Symmetrie gelungen ist. U. von Barth [128] hat allerdings, ausgehend von der Untersuchung freier Atome, bereits schon vor Jahren darauf hingewiesen, daß für eine volle Berücksichtigung solcher Multipletteffekte in der Dichtefunktionaltheorie symmetrieadaptierte Austausch-Korrelations-Funktionale konstruiert werden müßten.

Abschließend untersuchen wir noch, ob die symmetriereduzierte elektronische Konfiguration nicht doch auch Auswirkungen auf die Positionen und die Symmetrie der umgebenden Atome haben könnte. Tatsächlich finden wir eine ganz schwache Tendenz zur Bildung von Atompaaren unter den NN-Atomen, wenn wir den Atomen erlauben, in der stark polarisierten elektronischen Konfiguration mit niedrigerer Symmetrie zu relaxieren. Die resultierende atomare Konfiguration besitzt die Symmetrie D_{2d} . Im Falle der Vakanz $V_{Si}:SiC$ entfernen sich die zwei Atome, an denen die in Abbildung 5.2 dargestellten Wellenfunktionen lokalisiert sind, noch weiter voneinander auf einen Abstand von 3.35 Å (3.34 Å in T_d). In der Richtung senkrecht dazu verkürzen die Atome hingegen ihren Ab-

stand auf 3.33 Å. Daraus resultiert ein Energiegewinn von 0.01 eV. Für die Vakanz $V_C:C$ sind die entsprechenden Werte 2.70 Å (2.68 Å in T_d) für die Atompaare, an denen die Wellenfunktionen lokalisiert sind, und 2.66 Å für die Atompaare untereinander, und der Energiegewinn beträgt 0.06 eV.

Bisher gibt es aus experimentellen Untersuchungen mittels Magnetresonanz keinen Hinweis auf den Spin des Grundzustandes der Vakanz $V_C:C$ [109, 127, 5], und ähnlich sieht es für die Vakanz $V_{Si}:SiC$ aus. Dies ist allerdings kein Argument, das gegen den Singlett-Zustand spricht, sondern eher für ihn, da ein Gesamtspin $S = 0$ durch solche Messungen auch kaum gesehen werden kann. Insofern kann das Nichtvorhandensein eines Signals als eine indirekte Bestätigung des Singlett-Zustandes dieser Vakanzen betrachtet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sind Monovakanzen in SiC untersucht worden. Durch Anwendung der Dichtefunktionaltheorie in der Lokalen- (Spin-)Dichte-Näherung konnten, in Verbindung mit dem Konzept nicht-normerhaltender Pseudopotentiale, Erkenntnisse über eine Reihe von Eigenschaften dieser Defekte gewonnen werden. Im Verlauf der Untersuchungen hat sich dabei herausgestellt, daß es bei weitem keine triviale Angelegenheit ist, ein scheinbar so einfaches System wie einen Kristall, aus dem ein einzelnes Atom entfernt worden ist, zu modellieren. Wir haben zu diesem Zweck die Superzellenmethode angewandt, da sie es erlaubt, die für unendliche periodische Systeme geltenden Vereinfachungen des Vielteilchenproblems (Bloch'sches Theorem) und für sie entwickelte leistungsfähige Verfahren (Darstellung der Wellenfunktionen der Elektronen mittels ebener Wellen, etc.) zu nutzen.

Wie in Kapitel 3 am Beispiel der Si-Vakanz in Si eingehend untersucht wurde, birgt die Superzellenmethode jedoch den Nachteil, daß mit ihr eine künstliche Wechselwirkung zwischen der Vakanz und ihren Abbildern in den umgebenden Superzellen eingeführt wird. Diese Wechselwirkung ist quantenmechanischer, elektrostatischer, aber auch elastischer Natur und hat die Eigenschaft, sehr langreichweitig zu sein. Sie hat vielfältige unerwünschte Auswirkungen, die es manchmal verhindern, Aufschluß über die tatsächlichen Eigenschaften der einzelnen isolierten Vakanz zu erhalten. Wie gezeigt wurde, werden beispielsweise aus den defektinduzierten Energieniveaus durch die Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung dispersive, \mathbf{k} -abhängige Energiebänder, aus denen die Lage der Energieniveaus im Grenzfall der isolierten Monovakanz nur schwer abzuleiten ist. Eine andere Konsequenz der Superzellenmethode betrifft die atomare Struktur in der Umgebung einer Vakanz. Sie wird bestimmt durch atomare Umordnungsprozesse, die das lokale Gleichgewicht wieder herstellen wollen, welches durch die Entfernung eines Atoms gestört wurde. Dieser Relaxationsprozeß hat erhebliche atomare Verschiebungen zur Folge, die in der Größenordnung einiger Zehntel Å liegen. Im Falle der C-Vakanz in SiC tritt darüberhinaus ein Jahn-Teller-Effekt auf, der erhebliche lokale Verzerrungen verursacht, die weit in den umgebenden Kristall hineinreichen und eine elastische Wechselwirkung mit den Nachbarvakanz bewirken.

Die einzige Möglichkeit, alle diese *finite-size*-Effekte gleichzeitig zu umgehen, besteht in der Wahl einer möglichst großen Superzelle. Da aber die numerischen Ressourcen limitiert sind, sind diesem Weg Grenzen gesetzt, zumal SiC mit C ein Element der ersten Reihe des Periodensystems beinhaltet und für diese Elemente bekanntermaßen keine besonders weichen normerhaltenden Pseudopotentiale konstruierbar sind. Der Schlüssel zur Lösung

dieses Problems besteht in der Anwendung des Konzeptes nicht-normerhaltender Pseudopotentiale. Dadurch ist es möglich, die notwendige Anzahl ebener Wellen zur Darstellung der Pseudowellenfunktionen erheblich zu reduzieren und dabei trotzdem hohe rechnerische Genauigkeit zu erzielen. Nur diesem Umstand ist es zu verdanken, daß wir schließlich doch in der Lage waren, die Superzellen so sehr zu vergrößern, bis einige spezifische Effekte und Eigenschaften der Vakanzen sichtbar wurden, oder Tendenzen, welche in kleineren Zellen nur andeutungsweise sichtbar waren, sich bestätigten.

Allerdings tritt auch für die größte von uns verwendete Superzelle mit 216 Atomen noch eine merkliche Dispersion der defektinduzierten Energiebänder auf. Dies trifft insbesondere auf das im Valenzband liegende a_1 -artige Defektband zu, welches immer noch eine Dispersion in der Größenordnung einiger Zehntel Elektronenvolt aufweist. Um solche Effekte zumindestens teilweise korrigieren zu können, haben wir eine Kombination aus Tight-Binding-Modell und Defektmolekülmodell auf das Problem der wechselwirkenden Vakanzen angewendet. Auf diese Weise erhielten wir, unter Berücksichtigung der Wechselwirkung nächster Nachbarn, analytische Ausdrücke für die Bandstruktur. Die darin auftretenden Parameter können an die L(S)DA-Bandstruktur angefitet werden und ergeben so einen Wert für das vakanzinduzierte Defektniveau, der (teilweise) um die Wechselwirkungseffekte korrigiert ist. Diese Methode, die zumindestens eine Idee von der Lage der Einteilchen-Defektniveaus im wechselwirkungsfreien Fall liefert, ist von besonderer Bedeutung bei der Bestimmung einiger Intravakanz-Übergangsenergien (Abschnitt 5.1), bei denen ein Elektron aus einem der lokalisierten a_1 -Vakanzzustände in einen der t_2 -artigen Vakanzzustände übergeht, bzw. umgekehrt. Wir konnten mit Hilfe der Tight-Binding-Korrekturen dort Übergangsenergien berechnen, die gut mit Photolumineszenz-Messungen übereinstimmen.

Ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Untersuchung von Vakanzen in SiC war für uns die Untersuchung neutraler Vakanzen in reinem Silizium und reinem Diamant. Zum einen aus dem Grund, weil die Si-Vakanz intensiv untersucht ist und daher viele ihrer Eigenschaften bekannt sind. Die Fähigkeit, diese Eigenschaften zu reproduzieren, bestätigte uns die Zuverlässigkeit der von uns verwendeten Methode. Außerdem diente Si als Konvergenztest in bezug auf die verschiedenen einstellbaren Parameter (Größe der Superzelle, \mathbf{k} -Punktsatz etc.). Die Ergebnisse solcher Tests sind in Abschnitt 3.3 diskutiert worden. Der andere Grund für die Behandlung der Vakanzen in Si und C ist der, daß diese einelementigen Kristalle sozusagen die beiden Grenzfälle darstellen, zwischen denen das Material SiC eingefaßt ist. Eine Si-Vakanz in SiC sieht eine unmittelbare Umgebung, die mit den vier C-Atomen als nächste Nachbarn Ähnlichkeit mit der Vakanz in C besitzt, und entsprechendes gilt für die C-Vakanz in SiC und die Vakanz in Si. Im Rahmen dieser Arbeit ist tatsächlich vielfach festgestellt worden, daß die Analogie zwischen diesen Vakanzen sehr weitreichend ist. Die Vakanz in Silizium unterliegt einer Jahn-Teller-Verzerrung, das gleiche gilt für die C-Vakanz in SiC. Die Vakanz in Diamant zeigt dagegen keinen statischen Jahn-Teller-Effekt, ebenso wie die Si-Vakanz in SiC. Die Ursache für das sehr unterschied-

liche Verhalten der Vakanzen in Abhängigkeit davon, aus welcher Atomsorte die nächsten Nachbaratome der Vakanz bestehen, hat unseren Untersuchungen zufolge damit zu tun, daß die hängenden Bindungen an Si-Atomen räumlich weit genug ausgedehnt sind, um miteinander zu überlappen. So erfüllen sie die Voraussetzung zur Bildung neuer Bindungen untereinander, wodurch eine Jahn-Teller-Verzerrung verursacht wird. Die hängenden Bindungen der C-Atome sind dagegen so stark lokalisiert, daß sie weit davon entfernt sind zu überlappen und daher auch keine Verzerrung auftreten kann (jedenfalls im Rahmen der Genauigkeit unserer Methode).

Zieht man die verschiedenen Ladungszustände q der Vakanzen in SiC in Betracht, so ergibt sich in bezug auf die atomare Geometrie ein sehr variantenreiches Bild. Die Si-Vakanzen zeigen unabhängig vom Ladungszustand eine *Outward*-Relaxation, wobei die Größe der Relaxation mit der Anzahl der an der Vakanz lokalisierten Elektronen leicht abnimmt. Nahezu identisch ist das Verhalten der Si-Vakanzen in 4H-SiC, nur daß hier aufgrund der geringeren C_{3v} -Symmetrie zwei *breathing*-Parameter b zur Beschreibung der Situation notwendig sind, die sich aber nur geringfügig voneinander unterscheiden. Für die C-Vakanzen ist das Verhalten aufgrund des Jahn-Teller-Effektes viel komplexer. Je nach Ladungszustand q stellt sich eine andere Art von Verzerrung ein. Ein wichtiger Unterschied zwischen den Polytypen 3C- und 4H-SiC ist hierbei das Auftreten negativer Ladungszustände der C-Vakanzen in 4H-SiC, während diese für 3C-SiC nicht vorkommen, was unserer Meinung nicht nur eine Auswirkung der zu kleinen LDA-Bandlücke ist, sondern einen realen Effekt darstellt. Einen wesentlichen Einfluß des Gitterplatzcharakters (k oder h) auf die atomare Struktur in der Umgebung der Vakanz haben wir in 4H-SiC nicht gefunden. Diese Resultate befinden sich im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit experimentellen und anderen theoretischen Untersuchungen.

Die ausgeprägten Jahn-Teller-Verzerrungen der C-Vakanzen sind die Folge der Bildung neuer Bindungen zwischen den NN-Atomen. In diesen Bindungszuständen sind die lokalisierten Defektelektroden nach Möglichkeit paarweise arrangiert. Konsequenterweise befinden sich die C-Vakanzen in einem Niedrigspinzustand, d.h. $S = 0$, wenn eine gerade Anzahl Elektronen das t_2 -artige Niveau besetzt, und $S = \frac{1}{2}$, wenn es sich um eine ungerade Anzahl handelt. Anders sieht die Situation für die Si-Vakanzen aus. Ihre Elektronen formen keine Bindungen und können daher durch die Austausch-Wechselwirkung zusätzlich Energie gewinnen. Zu diesem Zweck scheinen sie ihren Spin weitestmöglich parallel auszurichten und Hochspinzustände zu bilden, in Übereinstimmung mit der Hund'schen Regel. Für die dreifach negativ geladene Si-Vakanz ist der Hochspinzustand mit $S = \frac{3}{2}$ auch experimentell bestätigt. Für die neutrale Si-Vakanz ist bisher jedoch ein Zustand mit $S = 1$ nicht beobachtet worden.

Die energetischen Verhältnisse unterscheiden sich nicht gravierend zwischen den Vakanzen in 3C-SiC und denen in 4H-SiC, wenn man von den Auswirkungen der größeren Bandlücke des 4H-SiC absieht. Allgemein besitzen in beiden Polytypen die C-Vakanzen eine geringere Bildungsenergie als die Si-Vakanzen, und unter den C-Vakanzen ist die

zweifach positiv geladene über einen weiten Bereich des Fermi-niveaus energetisch am günstigsten. Das könnte eine Erklärung dafür sein, warum frisch gewachsenes 3C-SiC leicht n-dotiert ist und 20–30 % der Al-Akzeptoren in p-dotierten Epischichten kompensiert werden. Die Umladungsniveaus der Si-Vakanzen zeigen mit zunehmender Fermi-energie eine normale Abfolge von positiven zu negativen Ladungszuständen. Sie liegen tendenziell näher zur Valenzbandkante, woraus ein eher akzeptorartiges Verhalten der Si-Vakanzen resultiert. Die C-Vakanzen sind hingegen donatorartig und weisen eine gegenüber den Si-Vakanzen veränderte Abfolge der Umladungsniveaus auf. Die Ursache hierfür ist der für C-Vakanzen auftretende stark ladungsabhängige Jahn-Teller-Effekt. Er verursacht ein Negatives- U -Verhalten dieser Vakanzen. Als Folge daraus geht die C-Vakanz mit zunehmender Fermienergie vom zweifach positiv geladenen Ladungszustand direkt in den neutralen Ladungszustand über, oder, anders gesagt, die einfach positiv geladene C-Vakanz ist metastabil. In 4H-SiC ist auch die einfach negativ geladene Vakanz metastabil, weswegen in diesem Fall mit weiterhin wachsender Fermienergie die C-Vakanz vom neutralen Zustand direkt in den zweifach negativ geladenen Zustand übergeht.

Um näherungsweise Intravakanz-Übergangsenergien bestimmen zu können, haben wir Gesamtenergieminimierungen unter der Zwangsbedingung durchgeführt, daß einer der Defektzustände im Valenzband unbesetzt bleibt. Die so erhaltenen Ergebnisse korrelieren gut mit vorhandenen experimentellen Photolumineszenz-Daten, insbesondere wenn Korrekturen der Vakanz-Vakanz-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Diese Übergangsenergien sind das einzige Beispiel, wo wir für den hexagonalen Polytyp 4H-SiC einen signifikanten Unterschied zwischen kubischen und hexagonalen Gitterplätzen finden können. Tatsächlich ist es unseren Rechnungen zufolge möglich, daß in manchen Fällen die Photolumineszenz-Linien der beiden inäquivalenten Gitterplätze um mehrere Zehntel eV auseinanderliegen.

Schließlich sind wir noch der Frage nach dem Grundzustand der neutralen Vakanz in Diamant und der neutralen Si-Vakanz in SiC genauer nachgegangen. Sowohl theoretische Untersuchungen unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen, als auch experimentelle Untersuchungen weisen darauf hin, daß sich diese Vakanzen vom Standpunkt des Defektmolekülmodells aus betrachtet in einem Niedrigspinzustand $S = 0$ befinden. Hingegen finden die in den Kapiteln 3 und 4 dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse keine statische Jahn-Teller-Verzerrung der atomaren Umgebung dieser Vakanzen und sagen daher einen Hochspinzustand mit $S = 1$ vorher, da das Elektronensystem bei paralleler Ausrichtung der Elektronenspins in den t_2 -Zuständen Energie durch die Austauschwechselwirkung gewinnen kann. Wie aber in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, ist es offenbar möglich, daß auch ohne eine Verzerrung der atomaren Struktur ein Jahn-Teller-Effekt auftritt. Tatsächlich finden wir für die beiden betrachteten Vakanzen eine Symmetriereduzierung im elektronischen System. Genauer gesagt transformieren sich unter Berücksichtigung des Spins die Wellenfunktionen der lokalisierten Defektelektronen nicht nach der Symmetriegruppe T_d , sondern nach der doppelwertigen Symmetriegruppe

D'_{2d} . Das Äquivalent zur Jahn-Teller-Verzerrung der atomaren Struktur ist bei dieser Art von Jahn-Teller-Effekt das Auftreten einer ausgeprägten räumlichen Separation der Spin-auf- und Spin-ab-Elektronen. Die damit verbundene Spinpolarisierung ergibt durch die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung einen Energiegewinn, der größer ist als der korrespondierende Effekt für den reinen Hochspinzustand $S = 1$. Das Gesamtsystem repräsentiert dabei keinen reinen Multiplett-Zustand, sondern eine Mischung aus verschiedenen Multipletts. Betrachtet man nur die zwei lokalisierten Defektelektronen in den t_2 -Zuständen, so läßt sich zeigen, daß die aus ihnen gebildete Slater-Determinante eine Mischung aus den Multipletts 1E und 3T_1 darstellt. Entsprechend handelt es sich also in diesem sehr vereinfachten Modell um eine Mischung aus einem Zustand mit Gesamtspin $S = 1$ und einem mit $S = 0$. Wiederum vom Defektmolekülmodell aus betrachtet kann daraus der Schluß gezogen werden, daß offenbar ein Singlett-Zustand einmischt und die Gesamtenergie unter diejenige des Triplett-Zustandes senkt. So gesehen ist aufgrund unserer Ergebnisse und im Rahmen dieses Modells der Grundzustand dieser Vakanzen ein Singlett-Zustand. Andererseits sprechen unsere Ergebnisse aber auch dafür, daß eine Reduzierung des Problems auf die lokalisierten Defektelektronen nicht gerechtfertigt ist. Tatsächlich haben die delokalisierten Kristallelektronen einen erheblichen Anteil an der resultierenden Spinpolarisierung des Gesamtsystems und dürfen daher keinesfalls außer Acht gelassen werden.

Als Ausblick ergibt sich aus der im vorherigen Absatz geführten Diskussion über die Symmetrie und den Spinzustand der Vakanzen $V_{Si}:SiC$ und $V_C:C$ zwangsläufig die Frage, wie der Grundzustand eines solchen Systems innerhalb der DFT zuverlässig gefunden werden kann. Wie bereits U. von Barth [128] am Beispiel freier Atome gezeigt hat, ist es dafür notwendig, über die übliche Lokaldichteapproximation für Austausch und Korrelation hinauszugehen. Stattdessen müßte eine spinabhängige Approximation des Funktional E_{xc} gefunden werden, welche in der Lage ist, die Symmetrie des Systems zu berücksichtigen. Ein solches Funktional würde die theoretische Untersuchung von stark lokalisierten Elektronensystemen wie Vakanzen erheblich vereinfachen und wesentlich verbessern.

Im Zusammenhang mit der Lokaldichteapproximation L(S)DA ist es desweiteren außerordentlich wünschenswert, den Einfluß des Gap-Problems auf die Lage der Defektniveaus zu untersuchen. Dazu wäre es hilfreich, möglichst genaue Selbstenergieberechnungen durchzuführen [55, 56]. Sie würden die verbleibende Unsicherheit über die Lage der Defektniveaus innerhalb der Bandlücke beseitigen.

Ein weiterer Vorschlag betrifft die Verbesserung der Superzellenmethode. Sie ist eine äußerst leistungsfähige Methode zur Bestimmung der Eigenschaften von Punkdefekten, leidet aber an der mit ihr zwangsläufig eingeführten Wechselwirkung von Defekten in benachbarten Superzellen. Diese Wechselwirkung kann sehr langreichweitig sein und ist daher durch die Vergrößerung der zugrundeliegenden Superzelle nur schwer unter Kontrol-

le zu bringen. Die in dieser Arbeit verwendete Art und Weise Korrekturen anzubringen bestand darin, die Dispersion der vakanzinduzierten Energiebänder durch einen Tight-Binding-Fit zu kompensieren. Darüberhinaus existieren aber noch weitergehende Möglichkeiten zur Korrektur. So kan man z.B. die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung der Vakanzn untereinander durch ein geeignetes Verfahren in den Gesamtenergierechnungen berücksichtigen [47, 131, 132]. Wir haben probetalber in Testrechnungen solche Korrekturen der Elektrostatik berücksichtigt und dabei gefunfen, daß sie keine Verbesserung der Ergebnisse erzielten. Als Ursache hierfür stellte sich heraus, daß die elastische Wechselwirkung der Defekte von vergleichbarer Größenordnung wie die elektrostatische ist, sich aber energetisch in entgegengesetzter Weise zu der Coulomb-Wechselwirkung auswirkt. Beide Wechselwirkungen, elektrostatische und elastische, kompensieren sich teilweise gegenseitig, weswegen keine qualitative Verbesserung der Resultate erzielt werden kann, solange man nur einen der beiden Effekte korrigiert. Mit einem Modell zur Behandlung der elastischen Wechselwirkung sollte aber eine sinnvolle Korrektur der durch die Supersellenmethode eingeführten Vakanz-Vakanz-Wechselwirkungen möglich sein.

Desweiteren bietet es sich an, von der Untersuchung der einfachen Leerstelle zu größeren Defektkomplexen wie beispielsweise Divakanzen überzugehen. Außerdem gibt es, abgesehen von der Vakanz, weitere Eigendefekte in SiC (Antisites, Zwischengitteratome, etc.), welche zum Teil noch nicht intensiv untersucht wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] G.A. Baraff, E.O. Kane und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **43**, 956 (1979).
- [2] G.A. Baraff, E.O. Kane und M. Schlüter, Phys. Rev. B **21**, 5662 (1980).
- [3] G.D. Watkins und J.R. Troxell, Phys. Rev. Lett. **44**, 593 (1980); J.R. Troxell und G.D. Watkins, Phys. Rev. B **22**, 921 (1980).
- [4] J. Isoya, H. Kanda, Y. Ushida, S.C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh und Y. Morita, Phys. Rev. B **45**, 1436 (1992).
- [5] J.A. van Wyk, O.D. Tucker, M.E. Newton, J.M. Baker, G.S. Woods und P. Spear, Phys. Rev. B **52**, 12657 (1995).
- [6] N.W. Jepps und T.F. Page, Progr. Cryst. Growth Charact. **7**, 259 (1983).
- [7] F.P. Larkins und A.M. Stoneham, J. Phys. C **3**, L112 (1970).
- [8] C.A. Coulson und M.J. Kearsley, Proc. Roy. Soc. London A **241**, 433 (1957).
- [9] Yuan Li und P.J. Lin-Chung, Phys. Rev. B **36**, 1130 (1987).
- [10] C. Wang, J. Bernholc und R.F. Davis, Phys. Rev. B **38** 12752 (1988).
- [11] D.N. Talwar und Z. Feng, Phys. Rev. B **44**, 3191 (1991).
- [12] L. Wenchang, Z. Kaiming und X. Xides, J. Phys.: Condens. Matter **75**, 891 (1993).
- [13] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).
- [14] R.M. Dreizler und E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [15] W. Kohn, *Highlights of Condensed Matter Theory*, North-Holland, Amsterdam (1985).
- [16] W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [17] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner-Verlag, Leipzig (1996).
- [18] R.O. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).

- [19] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias und J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [20] D.M. Ceperley und B.I. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [21] J.P. Perdew und A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [22] U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [23] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [24] J.C. Phillips und L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [25] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep. **9**, 115, (1989).
- [26] T.L. Gilbert, Phys. Rev. B **12**, 2111 (1975).
- [27] R.W. Shaw und W.A. Harrison, Phys. Rev. **163**, 604 (1967).
- [28] W.C. Topp und J.J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1973).
- [29] L. Kleinman und D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [30] D.R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [31] G.B. Bachelet, D.R. Hamann und M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [32] G.P. Kerker, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, L189 (1980).
- [33] G. Kresse, Doktorarbeit, Technische Universität Wien (1993).
- [34] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag (1988).
- [35] D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [36] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **41**, R5414 (1990).
- [37] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, R7892 (1990).
- [38] J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt und G. Kresse, Phys. Rev. B **61**, 4576 (2000).
- [39] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee und D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [40] G. Kresse und J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8245 (1994).
- [41] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras und J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [42] G. Kresse und J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).

- [43] G. Kresse und J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [44] J. Furthmüller und M. Fähnle, Phys. Rev. B **46**, 3839 (1992).
- [45] C.Z. Wang, C.T. Chan und K.M. Ho, Phys. Rev. Lett. **66**, 189 (1991).
- [46] W.Y. Ching und Ming-Zhu Huang, Solid State Commun. **57**, 305 (1986).
- [47] G. Makov und M.C. Payne, Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995).
- [48] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [49] D.J. Chadi und M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [50] H.J. Monkhorst und J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [51] Ch. Kittel und H. Krömer, *Physik der Wärme*, R. Oldenbourg Verlag München Wien, (1989).
- [52] S.B. Zhang und John E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **67**, 2339 (1991).
- [53] M. Lannoo und J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors I*, Springer-Verlag (1981).
- [54] C.O. Almbladh und U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985).
- [55] F. Bechstedt, Adv. Solid State Phys. **32**, 161 (1992).
- [56] M.S. Hybertsen und S.G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [57] C.G. van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark und S.T. Pantelides, Phys. Rev. B **47**, 9425 (1993).
- [58] R. Enderlein und N.J.M. Horing, *Fundamentals of semiconductor physics and devices*, World Scientific, Singapore (1997).
- [59] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York und London 1990).
- [60] F. Bechstedt, D. Reichardt und R. Enderlein, Phys. Stat. Sol. (b) **131**, 643 (1985).
- [61] J.C. Slater, *The self-consistent field for molecules and solids* (McGraw-Hill Publ. Co., New York 1974).
- [62] J.F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [63] S.G. Louie, M. Schlüter, J.R. Chelikowsky und M.L. Marvin, Phys. Rev. B **13**, 1654 (1976).
- [64] M. Lannoo und J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors II*, Springer-Verlag (1983).

- [65] J.C. Slater und G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [66] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York 1989).
- [67] A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Phys. Stat. Sol. (b) **210**, 13 (1998).
- [68] J. Bernholc, A. Antonelli, T.M. Del Sole, Y. Bar-Yam und S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **61**, 2689 (1988).
- [69] S.J. Breuer und P.R. Briddon, Phys. Rev. B **51**, 6984 (1995).
- [70] D.P. Joubert, L. Li, J.E. Lowther, Solid State Commun. **100**, 561 (1996).
- [71] A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Materials Science Forum **258-263**, 231 (1997).
- [72] E.G. Song, E. Kim, Y.H. Lee und Y.G. Hwang, Phys. Rev. B **48**, 1486 (1993).
- [73] M. Scheffler, J.P. Vigneron und G.B. Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985).
- [74] A. Antonelli und J. Bernholc, Phys. Rev. B **40**, 10643 (1989).
- [75] R. Car, P. Blöchl und E. Smargiassi, Materials Science Forum **83-87**, 433 (1992).
- [76] P.E. Blöchl, E. Smargiassi, R. Car, D.B. Laks, W. Andreoni, und S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **70**, 2435 (1993).
- [77] J. Zhu, L.H. Yang, C. Mailhot, T. Diaz de la Rubia und G.H. Gilmer, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B **102**, 29 (1995).
- [78] H. Seong und L.J. Lewis, Phys. Rev. B **53**, 9791 (1996).
- [79] J.L. Mercer, J.S. Nelson, A.F. Wright und E.B. Stechel, Private Mitteilung.
- [80] O. Sugino und A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1958 (1992).
- [81] A. Oshiyama, M. Saito und D. Sugino, Appl. Surf. Sci. **85**, 239 (1995).
- [82] S. Ögüt, H. Kim und J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **56**, R11353 (1997).
- [83] M.J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola und R.M. Nieminen, Phys. Rev. B **58** 1318 (1998).
- [84] J. Bernholc, N.O. Lipari und S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **41**, 892 (1978); Phys. Rev. B **19**, 4965 (1979).
- [85] G.A. Baraff und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **41**, 892 (1978); Phys. Rev. B **19**, 4965 (1979).

- [86] G.D. Watkins, J.R. Troxell und A.P. Chatterjee, in *Defects and Radiation Effects in Semiconductors 1987*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 146 (The Institute of Physics, Bristol, 1987), p. 16.
- [87] G.D. Watkins, in *Deep Centers in Semiconductors*, edited by S.T. Pantelides (Gordon and Breach, Philadelphia, 1992), p. 177.
- [88] G.D. Watkins und J.W. Corbett, Phys. Rev. **134**, A1359 (1964).
- [89] S. Dannefaer, P. Mascher und D. Kerr, Phys. Rev. Lett. **56**, 2195 (1986).
- [90] T. Wimbauer, B.K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, und H. Overhof, Phys. Rev. B **56**, 7384 (1997).
- [91] O. Madelung, *Data in Science and Technologie*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [92] A. Bauer, J. Kräusslich, L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, P. Käckell, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **57**, 2647 (1998).
- [93] S.G. Louie, S. Froyen und M.L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1736 (1982).
- [94] G. Kresse und J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, R558 (1993); J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8245 (1994)
- [95] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **73**, 393 (1980).
- [96] D.D. Johnson, Phys. Rev. B **38**, 12087 (1988).
- [97] K. Laasonen, R.M. Nieminen und M.J. Puska, Phys. Rev. B **45**, 4122 (1992).
- [98] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1937).
- [99] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [100] G. Makov, R. Shah und M.C. Payne, Phys. Rev. B **53**, 15513 (1996).
- [101] P. Deák, A. Gali, J. Miro, R. Guiterrez, A. Sieck und T. Frauenheim, Materials Science Forum **258-263**, 685 (1997).
- [102] G. Davies und C. Foy, J. Phys. C **13**, 2203 (1980).
- [103] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood und S.J. Sharp, Phys. Rev. B **46**, 13157 (1992).
- [104] A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999).
- [105] A. Garcia und J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **74**, 1131 (1995).
- [106] W.J. Choyke, D.R. Hamilton und L. Patrick, Phys. Rev. **133**, A1163 (1964).

- [107] P. Deák, A. Gali, J. Miro, R. Guiterrez, A. Sieck und T. Frauenheim, Materials Science Forum **264-268**, 279 (1998).
- [108] F. Bechstedt, A. Zywietz und J. Furthmüller, Europhys. Lett. **44**, 309 (1998).
- [109] H. Itoh, A. Kawasuso, T. Oshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura und S. Yoshida, Phys. Stat. Sol. A **162**, 173 (1997).
- [110] H.J. Kim und R.F. Davis, J. Electrochem. Soc. **133**, 2350 (1986).
- [111] M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa und S. Yoshida, J. Appl. Phys. **61**, 599 (1987).
- [112] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura und S. Yoshida, IEEE Trans Nucl. Sci. **37**, 1732 (1990).
- [113] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen und J. Furthmüller, Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 35 (1997).
- [114] J.M. Langer und H. Heinrich, Phys. Rev. Lett. **55**, 1414 (1985).
- [115] B. Wenzien, P. Käckell, F. Bechstedt und G. Cappellini, Phys. Rev. B **52**, 10897 (1995).
- [116] C.G. Hemmingsson, N.T. Son, O. Kordina, J.L. Lindström und E. Janzen, Mat. Sci. Eng. B **46**, 33 (1997); Materials Science Forum **264-268**, 561 (1998).
- [117] F. Günther, Diploma Thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1998.
- [118] P. Deák, J. Miro, A. Gali, L. Udvardi und H. Overhof, Appl. Phys. Lett. **75**, 2103 (1999).
- [119] R.W. Godby und I.D. White, Phys. Rev. Lett. **80**, 3161 (1998).
- [120] N.T. Son, E. Sörman, W.M. Chen, C. Hallin, O. Kordina, B. Monemar, E. Janzen und J.L. Lindström, Phys. Rev. B **55**, 2863 (1997).
- [121] E. Sörman, N.T. Son, W.M. Chen, C. Hallin, J.L. Lindström und E. Janzen, Materials Science Forum **258-263**, 685 (1997).
- [122] N.T. Son, E. Sörman, W.M. Chen, M. Singh, C. Hallin, O. Kordina, B. Monemar, E. Janzen und J.L. Lindström, J. Appl. Phys. **79**, 3784 (1996).
- [123] E. Sörman, Ph.D. thesis, Linköping University 1997.
- [124] A. Fissel, nicht veröffentlicht.
- [125] C. Haberstroh, R. Helbig und R.A. Stein, J. Appl. Phys. **76**, 509 (1994).

- [126] L. Torpo, R.M. Nieminen, K.E. Laasonen und S. Pöykkö, Appl. Phys. Lett. **74**, 221 (1999).
- [127] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood und S.J. Sharp, Phys. Rev. B **46**, 13157 (1992).
- [128] U. von Barth, Phys. Rev. A **20**, 1693 (1979).
- [129] J.P. Perdew in *Electronic structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche und H. Eschrig (Akademie-Verlag, Berlin 1991), p. 11.
- [130] A. Mainwood, J.E. Lowther und J.A. van Wyk, J. Phys.:Cond. Matter **5**, 7929 (1993).
- [131] L.N. Kantorovich, Phys. Rev. B **60**, 15476 (1999).
- [132] P.A. Schultz, Phys. Rev. Lett. **84**, 1942 (2000).

Publikationen

- M. Hofmann, A. Zywietz und F. Bechstedt, *Dynamik und thermodynamische Eigenschaften von kubischem und hexagonalem Siliziumkarbid*, Verhandl. DPG (VI) **29**, 1155 (1994).
- M. Hofmann, A. Zywietz, K. Karch und F. Bechstedt, *Lattice-dynamics of SiC polytypes within the bond-charge model*, Phys. Rev. B **50**, 13401 (1994).
- A. Zywietz, K. Karch und F. Bechstedt, *Berechnung der thermischen Eigenschaften der kubischen 3C und der hexagonalen 2H, 4H und 6H-Modifikationen des SiC*, Verhandl. DPG (VI) **30**, 1225 (1995).
- K. Karch, A. Zywietz, F. Bechstedt, P. Pavone und D. Strauch, *First-principles calculations of pressure-dependent properties of SiC*, Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 337 (1996).
- A. Zywietz, K. Karch und F. Bechstedt, *Influence of polytypism on thermal properties of silicon carbide* Phys. Rev. B **54**, 1791 (1996).
- F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen und J. Furthmüller, *Polytypism and properties of silicon carbide*, Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 35 (1997).
- A. Zywietz, K. Karch, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Jahn-Teller-Effekt und Monovakanzen in Si und SiC*, Verhandl. DPG (VI) **32**, 700 (1997).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *The Jahn-Teller effect and the structure of monovacancies in Si, SiC and C*, Materials Science Forum **258**, 653 (1997).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Neutral vacancies in group-IV semiconductors*, Phys. Stat. Sol. (b) **210**, 13 (1998).
- A. Zywietz, P. Käckell, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *An ab initio study of native defects in cubic SiC: Vacancies and stacking faults*, Materials Science Forum **264**, 283 (1998).
- F. Bechstedt, A. Zywietz und J. Furthmüller, *Carbon vacancy in SiC: A negative-U system*, Europhys. Lett. **44**, 309 (1998).

- J. Furthmüller, A. Zywietz und F. Bechstedt, *Monovacancies in 3C and 4H SiC*, Mat. Sci. Eng. B **61** 244 (1999).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Vacancies in SiC: Influence of Jahn-Teller distortions, spin effects, and crystal structure*, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Electronic states of vacancies in 3C- and 4H-SiC* Proc. Internat. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials, Rayleigh, (1999).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Intravacancy transition energies in 3C- and 4H-SiC*, Phys. Rev. B **61**, 13655 (2000).
- A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Magnetic Jahn-Teller Effect*, Phys. Rev. Lett., (eingereicht).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen ganz herzlich bedanken, die mir auf die eine oder andere Weise bei der Gestaltung dieser Arbeit geholfen haben.

Insbesondere möchte ich Prof. Dr. F. Bechstedt für die ausgezeichnete und ungewöhnlich intensive Betreuung danken. Das von ihm vorgeschlagene Arbeitsthema, die vielen Diskussionen und sein motivierendes Vorbild haben mein Interesse und meine Freude an der Physik erneuert.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Jürgen Furthmüller. Durch sein unerschöpfliches physikalisches Verständnis und seine kreativen Vorschläge hat er sehr wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke Krystian Karch, der mir zu Beginn meiner Arbeit sehr geholfen hat und ein wichtiger Ratgeber war.

Bei Marion Fiedler möchte ich mich dafür bedanken, daß sie durch die hervorragende Verwaltung und Gestaltung des Computernetzes für sehr gute Arbeitsbedingungen gesorgt hat.

Für die kritische Dursicht der Arbeit und die angenehmen Diskussionen möchte ich mich bei Hans Christian Weißker bedanken, sowie bei Harriet Grzondziel für das Korrekturlesen und die vielfältige menschliche Hilfe. Für die vielen “kleinen” Unterstützungen danke ich Ulrike Großner, besonders aber für ihre prompte Hilfe in kritischen Situationen.

Ich danke Sylvia Hofmann und Gisela Schmidt für die stete Hilfsbereitschaft und für die Unterstützung bei der Bewältigung mancher verwaltungstechnischer Angelegenheiten, sowie für die schöne Gestaltung des “Lebensraums” Institut.

Weiterhin möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für die angenehme Atmosphäre und die oftmals über das kollegiale Maß hinausgehende Unterstützung bedanken. Besonders danke ich Birgit Adolph für ihre Hilfe und ihren Beistand in vielen schwierigen Lagen.

Ein großes Dankeschön geht an meine Eltern und meine Familie, ohne deren Rückhalt diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Lebenslauf

Name	Andreas Zywietz	
Adresse	Wildstr. 4 07743 Jena	
Telefon	+49 3641 828887	
Geburtstag	14. April 1966	
Geburtsort	Gronau (Leine)	
Familienstand	ledig	
Nationalität	deutsch	
Schulausbildung	1972 – 1976:	Grundschule in Elze
	1976 – 1978:	Orientierungsstufe in Elze
	1978 – 1985:	Gymnasium in Sarstedt
Grundwehrdienst	1985 – 1986	
Hochschulausbildung	1986:	Beginn des Studiums der Physik an der Universität Hannover
	April 1989:	Vordiplom in Physik
	1991 – 1993:	Studien- und Diplomarbeit am Laserzentrum Hannover unter Betreuung des Instituts für Quantenoptik der Universität Hannover
	Mai 1993:	Diplom in Physik
	seit 1993	Promotionsstudium bei Prof. Dr. F. Bechstedt
Berufstätigkeit	1993 – 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, den _____